

# Beiträge zur Analyse reiner Polythionate

INAUGURAL-DISSERTATION  
zur Erlangung der Doktorwürde der  
Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät der  
Ludwig-Maximilians-Universität  
München

vorgelegt von  
Theodor Sand aus München  
Mai 1961



# Beiträge zur Analyse reiner Polythionate

INAUGURAL-DISSERTATION

zur Erlangung der Doktorwürde der

Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät der

Ludwig-Maximilians-Universität

München

vorgelegt von

Theodor Sand aus München

Mai 1961



Berichterstatter: 1. Privatdozent Dr. Max Schmidt

2. Professor Dr.-Ing. Dr. h. c. Egon Wiberg

Tag der mündlichen Prüfung: 21. Juni 1961

Meinen Eltern in Dankbarkeit



Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von November 1959 bis Februar 1961 im Institut für Anorganische Chemie der Universität München unter Leitung von Herrn Privatdozent Dr. Max Schmidt durchgeführt:

Meinem hochverehrten Lehrer

*Herrn Privatdozent Dr. Max Schmidt*

darf ich an dieser Stelle für seine Anregungen und Ratschläge sowie die in jeder Weise großzügig gewährte Unterstützung der Arbeit, welche in seinem Arbeitskreis unter idealen Bedingungen durchgeführt werden konnte, herzlich danken.

Gleichfalls danken darf ich dem Institutsvorstand

*Herrn Professor Dr. Ing. Dr. h. c. Egon Wiberg*

für die großzügige Gewährung von Institutsmitteln.

Dank gebührt Herrn Professor Dr. S. W. Souci, in dessen Institut die elektronenstrahlpolarographischen Messungen und der Firma Beckman Instruments, München, in deren Applikationslabor sämtliche UV-Messungen durchgeführt werden konnten.

Besonderen Dank schulde ich der Deutschen Forschungsgemeinschaft, die mir durch Gewährung eines Stipendiums das Studium erleichterte.



Digitized by the Internet Archive  
in 2026

[https://archive.org/details/IA41555208\\_0061](https://archive.org/details/IA41555208_0061)

Meßbares messen und nicht Meßbares meßbar machen

GALILEO GALILEI



# Übersicht

|                                                                                                                      |           |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>A. EINFÜHRUNG . . . . .</b>                                                                                       | <b>13</b> |
| <b>B. BESCHREIBUNG DER ERGEBNISSE</b>                                                                                |           |
| 1. Darstellung der Polythionate . . . . .                                                                            | 17        |
| 11. Darstellung von Kaliumtrithionat . . . . .                                                                       | 17        |
| 12. Darstellung von Kaliumtetrathionat . . . . .                                                                     | 17        |
| 13. Darstellung von Kalumpentathionat . . . . .                                                                      | 19        |
| 14. Darstellung von Kaliumhexathionat . . . . .                                                                      | 20        |
| 2. Eigenschaften der dargestellten Polythionate . . . . .                                                            | 21        |
| 21. Allgemeine Eigenschaften . . . . .                                                                               | 21        |
| 22. Spezielle Eigenschaften . . . . .                                                                                | 21        |
| 221. Kristallwassergehalt von Kalumpentathionat . . . . .                                                            | 21        |
| 222. Löslichkeit der Kaliumpolythionate . . . . .                                                                    | 23        |
| 2221. Beschreibung der Methodik . . . . .                                                                            | 23        |
| 22211. Meßzelle . . . . .                                                                                            | 23        |
| 22212. Eichung der Pipetten . . . . .                                                                                | 24        |
| 22213. Berechnung der Ergebnisse . . . . .                                                                           | 24        |
| 2222. Dichte und Löslichkeit . . . . .                                                                               | 24        |
| 3. Versuche zur physikalisch-chemischen Charakterisierung<br>von Polythionaten . . . . .                             | 27        |
| 31. Allgemeines . . . . .                                                                                            | 27        |
| 32. Mikroaufnahmen der Polythionate . . . . .                                                                        | 27        |
| 33. Messung der UV-Extinktionen von Polythionatlösungen . . . . .                                                    | 33        |
| 331. Allgemeines . . . . .                                                                                           | 33        |
| 332. Bestimmung von Einzelstoffen . . . . .                                                                          | 34        |
| 333. Bestimmung von Stoffgemischen . . . . .                                                                         | 34        |
| 334. Beschreibung der Meßmethodik . . . . .                                                                          | 35        |
| 335. Fehlerquellen . . . . .                                                                                         | 36        |
| 3351. Fehlerdiskussion . . . . .                                                                                     | 36        |
| 3352. Fehlerrechnung . . . . .                                                                                       | 37        |
| 336. Messung der molaren Extinktionskoeffizienten<br>$\epsilon$ von Kaliumpolythionaten in wäßriger Lösung . . . . . | 37        |
| 337. Messung der molaren Extinktionskoeffizienten<br>$\epsilon$ von Polythionsäuren . . . . .                        | 42        |

|                                                                                                                                             |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 338. Messung der Extinktionskoeffizienten<br>von Gemischen zweier Polythionate . . . . .                                                    | 45 |
| 34. Versuche zur IR-Spektrographie von Polythionaten . . . . .                                                                              | 46 |
| 341. Allgemeines . . . . .                                                                                                                  | 46 |
| 342. IR-Spektrographie von festen Kaliumpolythionaten . . . . .                                                                             | 46 |
| 3421. Beschreibung der Meßmethodik . . . . .                                                                                                | 46 |
| 3422. Messung an Reinstoffen . . . . .                                                                                                      | 47 |
| 3423. Messung an Polythionatgemischen . . . . .                                                                                             | 49 |
| 343. IR-Spektrographie wäßriger Polythionatlösungen . . . . .                                                                               | 52 |
| 3431. Allgemeines zur IR-Spektrographie wäßriger Lösungen . . . . .                                                                         | 52 |
| 3432. Aufnahme der IR-Spektren wäßriger Polythionatlösungen . . . . .                                                                       | 53 |
| 35. Versuche zur Charakterisierung von Polythionaten<br>durch Messung der Dielektrizitätskonstanten . . . . .                               | 56 |
| 351. Allgemeines zur DK-Messung . . . . .                                                                                                   | 56 |
| 352. Meßmethodik bei Pulvern . . . . .                                                                                                      | 57 |
| 353. Messung der Dielektrizitätskonstanten von Polythionaten . . . . .                                                                      | 58 |
| 3531. Meßergebnisse . . . . .                                                                                                               | 58 |
| 3532. Diskussion des besonderen Ergebnisses<br>bei Kaliumpentathionat . . . . .                                                             | 59 |
| 36. Versuche zur Charakterisierung von Polythionaten<br>mit Hilfe der Polarographie . . . . .                                               | 59 |
| 361. Allgemeines zur Polarographie von Polythionaten . . . . .                                                                              | 59 |
| 362. Versuche zur Wechselstrompolarographie . . . . .                                                                                       | 60 |
| 3621. Beschreibung des Prinzips . . . . .                                                                                                   | 60 |
| 3622. Beschreibung der Versuchsanordnung . . . . .                                                                                          | 61 |
| 3623. Ergebnisse bei der Wechselstrompolarographie<br>von Polythionaten . . . . .                                                           | 62 |
| 363. Versuche zur Elektronenstrahlpolarographie<br>von Polythionaten . . . . .                                                              | 62 |
| 3631. Beschreibung des Prinzips . . . . .                                                                                                   | 62 |
| 3632. Beschreibung des verwendeten Geräts . . . . .                                                                                         | 63 |
| 3633. Ergebnisse bei der Elektronenstrahlpolarographie<br>von Polythionaten . . . . .                                                       | 63 |
| 36331. Messung an Einzelstoffen . . . . .                                                                                                   | 63 |
| 36332. Messung an Stoffgemischen . . . . .                                                                                                  | 65 |
| 4. Physikalisch-chemische Untersuchung, der nach M. Goehring aus<br>Schwefelchloriden und Thiosulfaten dargestellten Polythionate . . . . . | 66 |

|                                                                                                                          |           |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| 41. Allgemeines und Literaturübersicht . . . . .                                                                         | 66        |
| 42. Darstellung von Kaliumhexathionat . . . . .                                                                          | 66        |
| 43. Chemische Analyse des dargestellten Salzes . . . . .                                                                 | 67        |
| 44. Physikalische Charakterisierung<br>des dargestellten Kaliumhexathionates . . . . .                                   | 69        |
| 441. IR-Spektrum . . . . .                                                                                               | 69        |
| 442. UV-Spektrum . . . . .                                                                                               | 69        |
| 443. Mikroaufnahme . . . . .                                                                                             | 70        |
| 45. Zusammenfassung der Ergebnisse<br>der physikalisch-chemischen Analysen . . . . .                                     | 70        |
| 5. Untersuchungen über die Existenz eines sauren Hexathionats .                                                          | 71        |
| 51. Allgemeines und Literaturübersicht . . . . .                                                                         | 71        |
| 52. Darstellung von neutralem Hexathionat<br>aus saurem Hexathionat . . . . .                                            | 72        |
| 53. Physikalische Untersuchung des neutralen Hexathionats und<br>Unterschiede zum sauren Hexathionat . . . . .           | 72        |
| 531. Mikroaufnahme . . . . .                                                                                             | 72        |
| 532. Röntgenspektren . . . . .                                                                                           | 73        |
| 54. Zusammenfassung der Ergebnisse der Untersuchungen über<br>die Existenz eines sauren und neutralen Hexathionats . . . | 74        |
| 6. Versuche zur Trennung der Polythionate<br>mit Anionenaustauschern . . . . .                                           | 75        |
| 61. Aufgabenstellung . . . . .                                                                                           | 75        |
| 62. Beschreibung der Arbeitsmethode . . . . .                                                                            | 75        |
| 621. Versuchsanordnung . . . . .                                                                                         | 75        |
| 622. Aufbringen und Analyse der Salze . . . . .                                                                          | 76        |
| 623. Erneuerung der Austauscherfüllung . . . . .                                                                         | 77        |
| 63. Beschreibung der Versuche . . . . .                                                                                  | 77        |
| 631. Quantitative Eluation der Polythionate,<br>Sulfit und Thiosulfat . . . . .                                          | 77        |
| 632. Quantitative Trennung von Gemischen je zweier<br>Polythionate, Sulfit und Thiosulfat . . . . .                      | 78        |
| 633. Vielfachtrennungen . . . . .                                                                                        | 79        |
| 64. Zerfall der Polythionate in saurer Lösung . . . . .                                                                  | 80        |
| <b>C. ZUSAMMENFASSUNG . . . . .</b>                                                                                      | <b>82</b> |
| <b>D. LITERATUR . . . . .</b>                                                                                            | <b>84</b> |



## A. Einführung

Polythionate sind schon sehr lange bekannt. Bis jetzt waren die nach den bekannten Verfahren hergestellten Pentathionate und Hexathionate allerdings nie absolut rein und zersetzten sich aus diesem Grund mehr oder weniger rasch. Schon F. MARTIN<sup>52)</sup> beschreibt diese auf Verunreinigungen zurückzuführende mangelnde Stabilität.

Bereits im Jahre 1896 führte H. HERTLEIN<sup>738)</sup> physikalisch-chemische Untersuchungen an Kaliumpolythionaten durch, wobei ihm aber Hexathionat noch nicht zur Verfügung stand. Pentathionat wurde dem damaligen Stand der präparativen Chemie entsprechend aus der Wackendorferschen Flüssigkeit isoliert. Erhebliche Zweifel an der Reinheit dieses Salzes sind berechtigt.

Zur Darstellung des Kaliumpentathionats bedient man sich seit 1926 mit Vorteil des von F. FOERSTER<sup>24)</sup> angegebenen Verfahrens der katalytischen Umsetzung von Thiosulfat bzw. Thioschwefelsäure. Zur Hexathionatdarstellung ist schon seit 1928 ein Vorschlag von E. WEITZ<sup>78)</sup> bekannt, der Thiosulfat bei tiefer Temperatur mit salpetriger Säure umsetzt. H. STAMM<sup>72)</sup> modifizierte diese Vorschrift und versuchte, durch möglichst genaue Angaben schwer faßbare Parameter bei der Darstellung, die, obwohl gleiche Arbeitsweise vorausgesetzt wird, nicht immer zum Ziel führt, auszuscheiden. Absolut reine Salze werden aber bei den eben beschriebenen Verfahren erst nach einigen Modifizierungen und sehr oft umkristallisieren erhalten.

Viele Arbeiten befassen sich mit der Analyse von Polythionaten. Zusammenfassende Beiträge lieferten vor allem A. KURTENACKER<sup>46, 48)</sup> und H. RIESENFELD<sup>67)</sup>, in neuerer Zeit M. GOEHRING<sup>33)</sup>. Allen Methoden haftet als Nachteil an, daß sie auf einer Wechselwirkung der labilen Polythionate mit dem zugesetzten Agens beruhen, eben die übliche chemische Analyse. Bei den vielfältigen und komplizierten Reaktionen der Polythionate in wäßriger Lösung, erinnert sei nur an die Wackendorfersche Flüssigkeit, erscheint nur noch die physikalisch-chemische Analyse aussichtsreich.

In der Chemie von physikalischen im Gegensatz zu chemischen Analyseverfahren zu sprechen, ist eigentlich nicht korrekt und beruht auf Konvention. Alle quantitativen Bestimmungen, mögen ihnen auch chemische Reaktionen wie Oxydation, Neutralisation, Fällung usw. vorangehen oder während der Messung geschehen (Titration), beruhen letzten Endes auf physikalischen Messungen wie Wägung oder Volumenbestimmung. Beispiele für Meßverfahren dieser Art sind alle gravimetrischen und volumetrischen Bestimmungen, wozu auch die Orsatanalyse oder z. B. der Monoschreiber der Technik zu rechnen sind.

Sinnvoller als die herkömmliche unexakte Unterteilung erscheint daher die Unterscheidung in spezifische und unspezifische Meßverfahren. Als spezifisches Meßverfahren wäre eine Messung anzusprechen, die durch Bestimmung nur eines Parameters gestattet, einen Einzelstoff in einem

Gemisch quantitativ, wenn möglich auch qualitativ eindeutig anzusprechen. Alle anderen Messungen sind demnach unspezifisch. Man kann diese noch unterteilen in Meßgrößen, die sich mit der zu bestimmenden Menge vergrößern wie Gewicht oder Volumen oder solche, die auf einer physikalischen Stoffwirkung beruhen, wie etwa die Wasserstoffionenkonzentration. Stoffmengenbestimmungen sind immer mit einem relativ großen Zeitaufwand verbunden (Auflegen von Gewichten, Auslaufen von Büretten), der durch die Methode begründet ist.

Es ist nun prinzipiell möglich, ein  $n$ -Stoffsystem durch  $n$  zu bestimmende unspezifische Daten eindeutig festzulegen, falls es überhaupt möglich ist,  $n$  unspezifische Meßgrößen, die mit der Stoffzusammensetzung genügend variieren, zu finden. Bei Hinzunahme einer Bezugsgröße oder bei Eichung des Systems genügen zur eindeutigen Festlegung  $(n - 1)$  gemessene Bestimmungsgrößen. Dies wird z. B. bei dem in der organischen Chemie üblichen Verfahren der Sauerstoffbestimmung in einer C, H und O enthaltenden Verbindung, durchgeführt. Kohlenstoff und Wasserstoff werden in der C-H-Analyse bestimmt, der Sauerstoff ergibt sich aus der Differenz auf 100 Prozent. Ohne Hinzunahme der Bezugsgröße „Gesamtmenge“ bzw. „Prozent“, müßte eine direkte Sauerstoffbestimmung gemacht werden.

Sehr bekannte Verfahren, in denen ein  $n$ -Stoffsystem durch  $(n - 1)$  unspezifische Meßgrößen und Eichung festgelegt wird, sind die Gehaltsbestimmungen von Lösungen, Säuren oder Laugen mittels eines Aräometers. Durch Bestimmung der Dichte ist ein Alkohol/Wasser-Gemisch, wenn der Gehalt als Funktion der Dichte einmal festgelegt wurde, eindeutig gekennzeichnet. Bewirken in einem Mehrstoffgemisch mit  $n$  Komponenten nur hauptsächlich  $m$  Stoffe ( $n > m$ ) eine Änderung unspezifischer Meßgrößen und treten die anderen Komponenten in ihren Wirkungen auf diese Meßgrößen zurück, so genügen  $(n - m - 1)$  unspezifische Größen, um das System mit einer, durch einen methodischen Fehler behafteten, Genauigkeit festzulegen. Erinnert sei dabei an die Oechsle-Waage der Winzer oder in der Technik an die Rauchgasanalysatoren (Siemens, Hartmann und Braun), die auf der Messung der Wärmeleitfähigkeit der zu bestimmenden Komponenten Wasserstoff, Kohlenmonoxid und Kohlendioxid beruhen.

Ein Idealfall eines Mehrstoffgemisches, in dem bei geeigneter Messung nur eine Komponente eine physikalische Wirkung zeigt und demnach gut analysierbar ist, liegt in der Luft bzw. fast allen Sauerstoff/Fremdgas-Gemischen vor. Gemessen wird der Paramagnetismus des Sauerstoffs; technische Anwendung erfährt dieses Prinzip im Magnos-Gerät (Hartmann und Braun) der Industrie.

Bei der Photometrie liegt der Fall vor, daß eine Messung sowohl unspezifisch als auch spezifisch sein kann. Wird die Ultrarotdurchlässigkeit in einem breitbandigen Spektralbereich als Meßgröße für ein Gemisch benutzt, so ist sie unspezifisch. Ein Beispiel dafür ist das Ultrarotabsorptionsanalysengerät (Uras), das vor dem Krieg in der BASF ent-

wickelt wurde und in der Industrie mannigfaltig eingesetzt wird. Ebenfalls unspezifisch ist es, wenn monochromatisiertes Licht, also ein kleiner Spektralbereich, verwendet wird und keine Komponente des zu analysierenden Gemisches in diesem Bereich charakteristische Banden aufweist. Tastet man aber den ganzen oder einen großen Spektralbereich mit monochromatisiertem Licht ab, so wird dies in vielen Fällen zu einer spezifischen Meßmethode, die sowohl quantitative als auch qualitative Aussagen zuläßt. Ein sehr bekanntes Beispiel ist die IR-Spektroskopie.

Eine solche Messung, auch wenn sie registrierend vorgenommen wird, benötigt einen Zeitaufwand, der nicht beliebig klein gemacht werden kann. K. F. LUFT<sup>51)</sup> fand die empirische Beziehung:

$$G \cdot A^2 \cdot \sqrt{W} = K$$

G = Genauigkeit

A = Auflösungsvermögen

W = Registriergeschwindigkeit

K = Konstante

Demnach werden bei Erhöhung der Registriergeschwindigkeit das Auflösungsvermögen sowie die Genauigkeit herabgesetzt. Die Größe der Konstante K ist apparativ bedingt. Durch Verkleinerung der Trägheit der Meßanordnung, insbesondere der Trägheit des Registrierinstruments, kann K herabgesetzt werden, was der Genauigkeit und dem Auflösungsvermögen zugute kommt. Es ist deshalb häufig ein Übergang von mechanischen über elektrische bis zu elektronischen (Braunsches Rohr) Registriergeräten zu beobachten.

Soll z. B. in einem Gasmisch nur ein Stoff bestimmt werden, so genügt es, eine charakteristische Absorptionsbande dieses Stoffes herauszugreifen und bei dieser Wellenlänge monochromatisch zu arbeiten. Die Messung kann in diesem Fall fast beliebig schnell erfolgen. Sie gestattet dann, den augenblicklichen Zustand des Systems festzulegen, was mit Hilfe eines herkömmlichen unspezifischen Verfahrens unmöglich wäre. Dies ist auch der Grund, warum in der Technik immer mehr Meßmethoden, die keine bzw. nur geringe Integration über die Zeit erfordern, verwendet werden. Der oft sehr große Aufwand wird durch ein schnell greifbares Analysenergebnis aufgewogen. Es wäre sinnlos, wollte man eine Großanlage mit einem Analysenergebnis, das auf Grund einer vor Stunden entnommenen Probe im Labor gefunden wurde, steuern. Daß die automatische Produktion (Automation) auf schnelle Analysenergebnisse angewiesen ist, versteht sich von selbst.

Der Hinweis auf die Industrie läßt es verstehen, daß gerade in der chemischen Technik moderne Analysenverfahren entwickelt wurden. Leider müssen die Annehmlichkeiten meist durch einen großen Aufwand erkauft werden. In vielen Fällen der Forschung, besonders wenn es um die Eliminierung des Faktors „Zeit“ geht oder Eingriffe in das System vermieden werden sollen, sind neue Erkenntnisse nur mehr bei Einsatz dieses Aufwandes möglich.

Ein prinzipieller Nachteil der eben beschriebenen Meßmethoden ist, daß die dabei gefundenen Gesetzmäßigkeiten oft nur sehr schwierig mathematisch darzustellen sind, wenn dies überhaupt gelingt. Man wird daher mit Vorteil auf grafische Methoden zurückgreifen. Das Einfachste ist die Darstellung einer Funktion in Kurvenform, oft empfiehlt es sich auch, Nomogramme oder Dreieckskoordinaten zu verwenden. Der Chemiker muß hier von Fall zu Fall entscheiden, was einfacher und günstiger ist. Nützliche Anleihen beim Techniker zu machen, ist in diesem Falle ratsam.

In vorliegender Arbeit wird gezeigt, wie durch systematische Untersuchungen neue Analysenmethoden für Polythionate, basierend auf physikalischen Messungen, gefunden werden konnten. Die Arbeit kann als Beispiel dafür gewertet werden, wie durch Untersuchung bisher unbekannter Stoffgrößen an altbekannten chemischen Substanzen neue Erkenntnisse und tiefere Einblicke gewonnen werden können.

Widersprechende Literaturangaben können geklärt werden. So beschrieben z. B. M. GOEHRING et al.<sup>32)</sup> eine neue Darstellungsweise für Polythionate durch Umsetzung von Thioschwefelsäure mit Schwefelchloriden. Untersuchungen von E. WEITZ<sup>80)</sup> führten zu dem Ergebnis, dem nach Goehring erhaltenen Reaktionsprodukt die Einheitlichkeit abzuspochen und es als „Pseudothionat“ anzusehen.

In der Literatur werden widersprechende Angaben über die Löslichkeit von Kaliumhexathionat gemacht. E. WEITZ und K. SPOHN<sup>79)</sup> beschreiben Kaliumhexathionat als in 80%igem Aceton gut löslich, während dies nie bestätigt werden konnte. Eine Klärung dieses Sachverhalts war durch physikalische Untersuchungen möglich.

In speziellen Verfahren soll die Vermessung von UV-Banden im wäßrigen Medium durchgeführt werden. IR-Spektren von Polythionaten in festem Zustand und in wäßriger Lösung werden aufgenommen. Außerdem werden die DK-Messung sowie die Wechselstrom- und Elektronenstrahlpolarographie zur Analyse herangezogen.

Aussagen über die Natur des Kristallwassers bei Kaliumpentathionat, das nicht einmal einheitlich in der Literatur beschrieben wird (Streit zwischen  $K_2 S_5 O_6 \cdot 1 H_2 O$  und  $K_2 S_5 O_6 \cdot 1,5 H_2 O$ ) sind auf Grund physikalischer Messung möglich.

Versuche zur rein chemischen Trennung von Polythionaten, die schon A. IGUCHI<sup>40)</sup> mittels Anionenaustauscher durchführte, sollten nachgeprüft werden, da die Literatur Zweifel an der Reproduzierbarkeit der Ergebnisse aufkommen läßt. Es fehlen systematische Untersuchungen des Verhaltens der einzelnen Salze auf der Austauschersäule; der zitierte Autor arbeitete von vornherein mit Gemischen. Die erhaltenen Ergebnisse, wiederum durch physikalische Angaben ergänzt, können eingeordnet werden.

Genaue Beschreibung der Methoden sowie bisher bekannte Literatur sind, um die Geschlossenheit der einzelnen Abschnitte zu erhalten, diesen vorangestellt.

## B. Beschreibung der Ergebnisse

### 1. Darstellung der Polythionate

Obwohl Polythionate schon verhältnismäßig lange bekannt sind, gelang es bisher nur im Falle des Trithionats und Tetrathionats, in präparativem Maßstab wirklich reine Salze darzustellen. Die nach bekannten Verfahren hergestellten Pentathionate und Hexathionate waren dagegen nie rein und zersetzten sich deshalb mehr oder weniger rasch. Eine Modifizierung der Darstellungsvorschriften und oftmaliges Umkristallisieren ergab absolut saubere Präparate, in denen weder durch chemische, noch durch physikalische Analysenmethoden Verunreinigungen festgestellt werden konnten.

#### 11. Darstellung von Kaliumtrithionat ( $K_2 S_3 O_6$ )

Nach einer Vorschrift von F. MARTIN<sup>52)</sup> wird zu 200 ml einer bei 30°C gesättigten Kaliumthiosulfatlösung bei 0°C Schwefeldioxid bis zur starken Gelbfärbung eingeleitet. Die Gelbfärbung verschwindet wieder und kommt erneut bei weiterem Einleiten von Schwefeldioxid. Nach ungefähr vierstündigem Stehen bei 0°C scheidet sich ein dicker Kristallbrei ab, der abgesaugt wird. Es wird mit Aethanol gewaschen. Nach dreimaligem Umfällen mit Aethanol in Wasser verbraucht das reinweiße Salz kein Jod mehr, es ist sulfit- und thiosulfatfrei. Zur Bestimmung des Gesamtschwefels wurde mit Brom im salzsauren Medium zum Sulfat oxydiert, das als Bariumsulfat ausgewogen wurde. Bei verschiedenen Ansätzen lagen die Werte zwischen 35,3 und 35,8 % Schwefel (Theorie: 35,58 %). Zur Kaliumbestimmung wurde nach E. WEITZ<sup>74)</sup> das Polythionat einfach im Platintiegel verglüht und das entstehende Kaliumsulfat ausgewogen. Die sehr einfache Bestimmung erwies sich als gut brauchbar und ergab Werte zwischen 28,5 und 29,1 % Kalium (Theorie: 28,92 %). Die Ausbeute beträgt 70 g Kaliumtrithionat rein.

#### 12. Darstellung von Kaliumtetrathionat ( $K_2 S_4 O_6$ )

Kaliumtetrathionat ist als recht reines Präparat (für die Bakteriologie) im Handel erhältlich, kann aber nach einer Vorschrift von A. SANDER<sup>69)</sup> auch leicht dargestellt werden. Dabei gibt man zu einer eisgekühlten Lösung von 26 g Jod in Aethanol, der einige ml Wasser zugesetzt sind, unter intensivem Rühren eine nahezu gesättigte Lösung von 39,5 g Kaliumthiosulfat in Wasser. Es findet momentane Umsetzung statt. Das in Aethanol unlösliche Tetrathionat fällt in kleinen Kristallen aus. Nach beendeter Reaktion wird abgesaugt und mit Aethanol gewaschen, bis das Filtrat frei von Jod und Jodid ist. Zur Reinigung löst man in Wasser, filtriert ab und fällt mit Aethanol. Bereits nach zweimaligem Umfällen verbraucht das Produkt kein Jod mehr, es ist sulfit- und thiosulfatfrei. Die Schwefel- und Kaliumbestimmung wurde wie beim Tetrathionat durchgeführt. Es ergaben sich bei verschiedenen Ansätzen bei der Schwefelanalyse Werte zwischen 42,1 und 42,5 % (Theorie: 42,42 %).

bei der Kaliumbestimmung Werte zwischen 25,5 und 25,9 % (Theorie: 25,86 %). Zur Reinheitsprüfung wurde außerdem der Cyanid- und der Sulfitabbau durchgeführt.

**Cyanidabbau:** In einem 300 - ml - Weithalserlmerkolben werden ca. 100 mg des Salzes in 100 ml Wasser gelöst. Dazu gibt man 5 ml einer 10%igen Kaliumcyanidlösung und wartet fünf Minuten. Anschließend wird mit 25 ml 2 n Schwefelsäure angesäuert und sofort mit n/10 Jodlösung titriert (10 ml Stärkelösung als Indikator). Es ist erforderlich, den Blindwert ohne Polythionat zu bestimmen und vom gefundenen Jodverbrauch abzuziehen. Der Abbau erfolgt nach der Gleichung:



Aus einem Mol Polythionat entsteht ein Mol Thiosulfat.

**Sulfitabbau:** In einem 300-ml-Weithalserlmerkolben werden ca. 50 mg des Polythionats in 100 ml Wasser gelöst und mit 30 ml einer frischen, 4%igen Natriumsulfitlösung versetzt. Nach zehn Minuten werden zur Reaktionslösung 10 ml einer 35%igen Formalinlösung gegeben und wieder zehn Minuten gewartet. Unter Verwendung von Phenolphthalein als Indikator wird mit Eisessig neutralisiert. Danach titriert man sofort mit n/10 Jodlösung (10 ml Stärkelösung als Indikator). Es muß ebenfalls der Blindverbrauch an Jod bestimmt und abgezogen werden. Der Abbau erfolgt nach der Gleichung:



Aus einem Mol Polythionat mit der Schwefelkettenlänge x entstehen (x-3) Mole Thiosulfat.

Aus Cyanid- und Sulfitabbau läßt sich die Schwefelkette des Polythionats nach folgender Gleichung berechnen:

$$x = \frac{a \cdot c}{b \cdot d}$$

x = Länge der Schwefelkette  
 a = Einwaage in mg beim Cyanidabbau  
 d = Einwaage in mg beim Sulfitabbau  
 b = ml Verbrauch n/10 Jod beim Cyanidabbau  
 c = ml Verbrauch n/10 Jod beim Sulfitabbau

Ebenso läßt sich die Schwefelkettenlänge nach folgender Gleichung bestimmen:

$$x = \frac{3 \cdot (\text{Schwefel aus Sulfitabbau})}{(\text{Gesamtschwefel}) - (\text{Schwefel aus Sulfitabbau})}$$

Beim Kaliumtetrathionat wurde bei verschiedenen Ansätzen und bei der Analyse zweier Merck-Präparate mit verschiedenen Chargennummern bei beiden Berechnungsmethoden eine Kettenlänge von 3,95–4,05 gefunden. Ausbeute: 28 g Kaliumtetrathionat rein.

### 13. Darstellung von Kalumpentathionat ( $K_2 S_5 O_6 \cdot 1 H_2 O$ )

Nach einer Vorschrift von F. FOERSTER<sup>24)</sup> werden 220 g Kaliumthio-sulfat in 300 ml Wasser gelöst und mit 5 g in wenig, konzentrierter Natronlauge gelöstem Arsentrioxid versetzt. Man kühlt auf  $-15^{\circ}C$  ab und gibt auf einmal 400 ml  $-15^{\circ}C$  kalte, 36%ige Salzsäure dazu. Es scheidet sich sofort sehr viel Kaliumchlorid ab, das sofort abgesaugt wird. Ist das Kaliumchlorid durch ausgeschiedenen Schwefel gelb gefärbt, war die Temperaturführung falsch und der Ansatz muß verworfen werden. Nach zehn- bis zwölfstündigem Stehen bei Raumtemperatur wird durch ein Blaubandfilter filtriert, wobei ausgeschiedenes Arsensulfid zurückbleibt. Das klare Filtrat wird bei maximal  $40^{\circ}C$  Wasserbadtemperatur möglichst schnell soweit eingedampft, bis 250 ml Destillat übergegangen

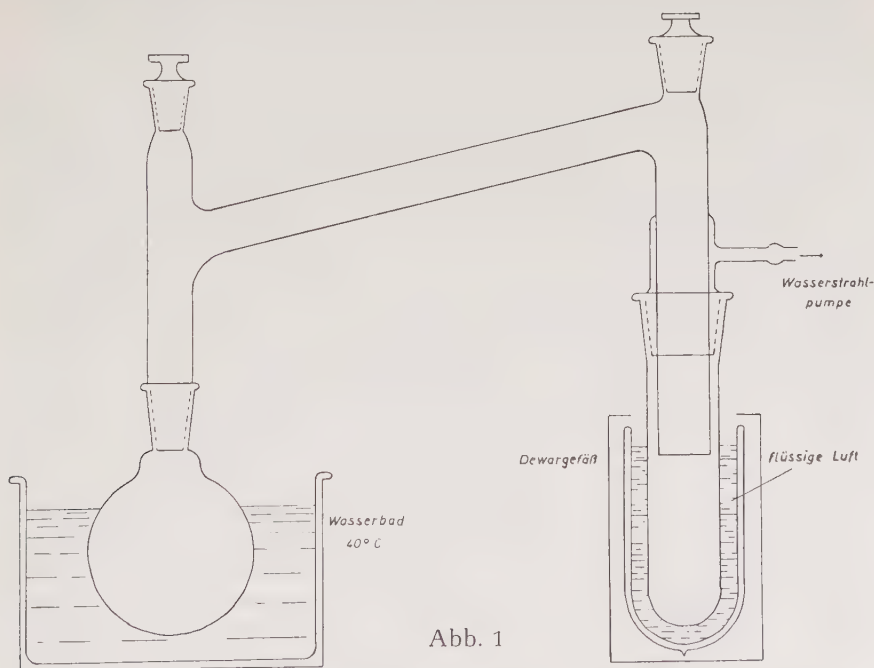


Abb. 1

sind. Dazu diente die in Abbildung 1 dargestellte Brücke. Die aufsteigende Brücke verhindert weitgehend ein Überschlagen in die Falle beim Stoßen des Kolbeninhalts. Die Falle wurde mit flüssiger Luft gekühlt und oft gewechselt. Um nach dem Wechseln und Belüften der Apparatur möglichst schnell das Vakuum wieder zu erreichen, wurde mit zwei parallel

geschalteten Wasserstrahlpumpen abgesaugt. Bei einer Badtemperatur von 40°C und einem Druck von 11 Torr wurden in einer Stunde 150 ml abgezogen. Nach dem Destillieren wird die Lösung auf 0°C abgekühlt und unter Rühren langsam mit 50 g Kaliumbikarbonat versetzt. Das ausgeschiedene Salz wird abgenutscht. Das Rohprodukt, das bis zu 40% Kaliumchlorid enthält, wird durch öfteres Umkristallisieren aus ca. n/40 Schwefelsäure ( 5 ml 2n H<sub>2</sub> SO<sub>4</sub> auf 95 ml H<sub>2</sub>O) gereinigt. Dazu werden 50 g Rohprodukt in 80 ml Schwefelsäure durch Erwärmen vollständig in Lösung gebracht und das beim Abkühlen auf 0°C ausgeschiedene Salz abgesaugt. Nach dreimaligem bis viermaligem Umkristallisieren verbraucht das Salz kein Jod mehr, es ist sulfid- und thiosulfatfrei. Weiteres Umkristallisieren führt zur Sulfat- und Chloridfreiheit. Die Gesamtschwefelbestimmung und die Kaliumanalyse wurden wie beim Trithionat beschrieben durchgeführt. Die Schwefelwerte lagen zwischen 45,1 und 45,5 % (Theorie: 45,48 % für K<sub>2</sub> S<sub>5</sub> O<sub>6</sub> · 1 H<sub>2</sub> O) die Kaliumwerte zwischen 21,9 und 22,3 % (Theorie: 22,12 % für K<sub>2</sub> S<sub>5</sub> O<sub>6</sub> · 1 H<sub>2</sub> O). Der Sulfid- und Cyanidabbau wurde wie beim Tetrathionat beschrieben durchgeführt. Es ergaben sich, wiederum bei beiden Berechnungsarten, Schwefelkettenlängen von 4,96–5,05. Ausbeute: 50 g K<sub>2</sub> S<sub>5</sub> O<sub>6</sub> · 1 H<sub>2</sub> O rein.

#### 14. Darstellung von Kaliumhexathionat (K<sub>2</sub> S<sub>6</sub> O<sub>6</sub>)

Es wurde die Vorschrift von E. WEITZ<sup>78</sup>), modifiziert von H. STAMM<sup>72</sup>) verwendet. 90 g Kaliumthiosulfat und 12 g Kaliumnitrit werden in 90 ml Wasser gelöst. Diese Mischung wird auf 0°C vorgekühlt und in einem Guß in einen 4-l-Weithalskolben geschüttet, in dem sich 200 ml 36%ige Salzsäure und 100 ml Wasser bei einer Temperatur von –40°C befinden. Dabei muß gut umgeschwenkt werden. Nach etwa vier Minuten ist die Lösung von ausgeschiedenem Kaliumchlorid weiß gefärbt. Nach dem Fortblasen der entwickelten Stickoxide mit Stickstoff wird in einer Glasfritte vom ausgefallenen Kaliumchlorid abgenutscht. Die klaren Filtrate zweier derartiger Ansätze werden vereinigt und in der beim Kaliumpentathionat beschriebenen Brücke bei maximal 35°C Wasserbadtemperatur eingeeengt, bis 250 ml Destillat übergegangen sind. Auf einer Glasfritte werden die ausgeschiedenen Kristalle abgesaugt. Zur Reinigung des erhebliche Mengen Kaliumchlorid enthaltenden Produkts werden 50 g in 75 ml 2n Salzsäure auf 80°C erwärmt. Die klare gebliche Lösung wird auf 20°C abgekühlt und das ausgeschiedene Salz abgenutscht. Nach drei- bis viermaligem Umkristallisieren ist das Produkt chlorid-, sulfat-, sulfid- und thiosulfatfrei. Das Kaliumhexathionat zeigt einen leichten Gelbstich; es löst sich leicht und klar in Wasser. Die wie üblich durchgeführte Schwefel- und Kaliumbestimmung ergab Werte zwischen 52,1 und 52,6 % Schwefel (Theorie: 52,48 %) und 21,2 bis 21,4 % Kalium (Theorie: 21,33%). Auf Grund des Sulfid- und Cyanidabbaues ergaben sich bei beiden Berechnungsmethoden Schwefelkettenlängen von 5,95 bis 6,04. Ausbeute 30 g K<sub>2</sub> S<sub>6</sub> O<sub>6</sub> rein (Lit. Ausbeute von Stamm: 10–11 g, 97,5%iges Salz).

## 2. Eigenschaften der dargestellten Polythionate

### 21. Allgemeine Eigenschaften

Sämtliche Polythionate, auch Penta- und Hexathionat, sind gut beständig. Nach über einjähriger Lagerung in braunen Schliffflaschen bei Zimmertemperatur lösten sie sich klar in Wasser. Kontrollanalysen stimmen noch mit den für die frischen Salze gefundenen Werten überein. Schon geringe Verunreinigungen verringern die Beständigkeit außerordentlich. Diese Beobachtungen stehen in Einklang mit den Angaben von F. MARTIN<sup>52)</sup>. Am ungünstigsten beeinflussen Verunreinigungen durch andere Polythionate die Stabilität der Salze. Solche Präparate sind oft nur einige Tage haltbar. Scharfe Trocknung im Vakuum über Phosphor-pentoxid begünstigt die Haltbarkeit.

### 22. Spezielle Eigenschaften der dargestellten Polythionate

#### 221. Kristallwassergehalt von Kaliumpentathionat

M. GOEHRING<sup>32)</sup>, A. KURTENACKER<sup>49)</sup> und F. MARTIN<sup>52)</sup> beschreiben das Kaliumpentathionat mit 1,5 Mol Kristallwasser. Nur E. WEITZ<sup>79)</sup> gibt an, daß Kaliumpentathionat mit einem Mol Wasser kristallisiert. Bei sämtlichen eigenen Ansätzen deuten die Analysen des über Phosphor-pentoxid im Vakuumexsiccator getrockneten Salzes (Gesamtschwefel und Kalium) auf einen Kristallwassergehalt von einem Mol. In der folgenden Tabelle sind die berechneten Schwefel- und Kaliumwerte für das wasserfreie Pentathionat, für  $K_2 S_5 O_6 \cdot 1 H_2 O$  und  $K_2 S_5 O_6 \cdot 1,5 H_2 O$  sowie die gefundenen Analysenwerte zusammengestellt.

| Substanz                      | % S<br>berechnet | % S<br>gefunden | % K<br>berechnet | % K<br>gefunden |
|-------------------------------|------------------|-----------------|------------------|-----------------|
| $K_2 S_5 O_6$                 | 47,93            | 45,1 —<br>45,5  | 23,38            | 21,9 —<br>22,3  |
| $K_2 S_5 O_6 \cdot 1 H_2 O$   | 45,48            |                 | 22,18            |                 |
| $K_2 S_5 O_6 \cdot 1,5 H_2 O$ | 44,34            |                 | 21,63            |                 |

Es kann also auf Grund der chemischen Analyse mit an Sicherheit grenzender Wahrscheinlichkeit gesagt werden, daß das erhaltene Kalium-pentathionat als  $K_2 S_5 O_6 \cdot 1 H_2 O$  kristallisierte. Qualitativ wurde das Kristallwasser im IR Spektrum nachgewiesen. Es zeigten sich zwei starke Banden bei 3365 und 1635  $cm^{-1}$ , die nach der Literatur<sup>12)</sup> für Kristallwasser typisch sind. Über die Natur dieses Kristallwassers siehe Abschnitt 532.

Das mit einem Mol Wasser kristallisierende Kaliumpentathionat wurde zusammen mit den anderen Kaliumpolythionaten in einer Versuchsreihe auf Hygroskopizität geprüft. Dazu wurden die Polythionate bei Zimmertemperatur (20°C) in einem offenen Wägegläschen im nicht evakuierten Exsiccator über Schwefelsäure bestimmter Dichte, d. h. also in einem Raum

definierter relativer Feuchte aufbewahrt und die jeweilige Gewichtszunahme (wiederholte Wägung bis zur Gewichtskonstanz) bestimmt. Die erhaltenen Ergebnisse sind in nachfolgender Tabelle zusammengestellt.

| rel. Feuchte<br>in %<br>bei 20°C | H <sub>2</sub> O Dampf-<br>druck | Gewichtszunahme in % bezogen auf Einwaage    |                                              |                                                                    |                                              |
|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------------------|----------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------|
|                                  |                                  | K <sub>2</sub> S <sub>3</sub> O <sub>6</sub> | K <sub>2</sub> S <sub>4</sub> O <sub>6</sub> | K <sub>2</sub> S <sub>5</sub> O <sub>6</sub><br>1 H <sub>2</sub> O | K <sub>2</sub> S <sub>6</sub> O <sub>6</sub> |
| 3,2                              | 0,6                              | 0,02                                         | 0                                            | 0,05                                                               | 0                                            |
| 18,8                             | 3,3                              | 0,04                                         | 0,02                                         | 2,2                                                                | 0                                            |
| 37,1                             | 6,5                              | 0,1                                          | 0,02                                         | 2,2                                                                | 0                                            |
| 58,3                             | 10,1                             | 0,1                                          | 0,02                                         | 2,2                                                                | 0,1                                          |
| 80,5                             | 14,0                             | 0,1                                          | 0,03                                         | 6,1                                                                | 0,5                                          |
| 100                              | 17,5                             | 3,6                                          | 0,03                                         | 12,2                                                               | 20                                           |

Besonderheiten ergeben sich nur beim Kaliumpentathionat, das, wie in folgendem Diagramm (Abb. 2) noch einmal dargestellt ist, zwischen 20 und 60 % relativer Feuchte bei 20°C gegenüber dem über Phosphorpentoxid im Vakuum getrockneten Salz eine Gewichtszunahme von 2,2 % aufweist. Diese Zunahme weist auf das Vorliegen von K<sub>2</sub> S<sub>5</sub> O<sub>6</sub> · 1,5 H<sub>2</sub> O hin, das gegenüber K<sub>2</sub> S<sub>5</sub> O<sub>6</sub> · 1 H<sub>2</sub> O um 2,55 % mehr Wasser enthalten muß:

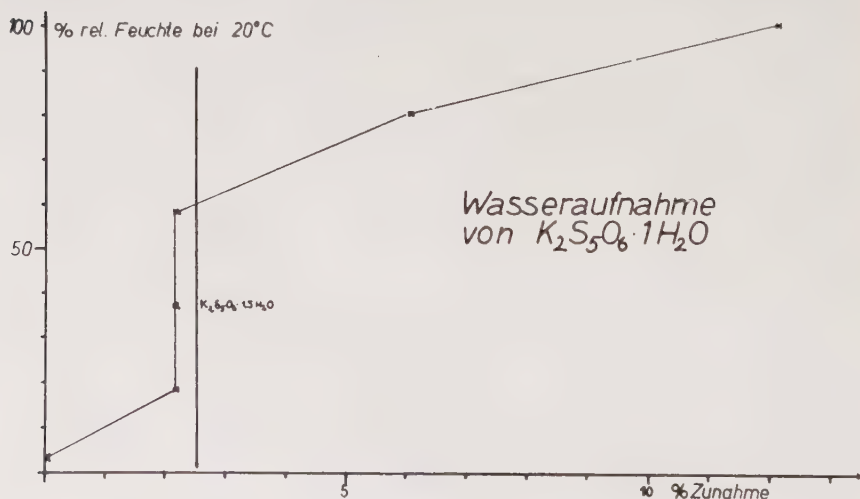
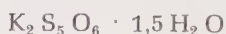


Abb. 2



Molekulargewicht:  $352,546 \div 100 \%$



Molekulargewicht:  $361,554 \div 102,55 \%$

Es ist also leicht erklärlich, daß von vielen Autoren das Pentathionat mit 1,5 Mol Kristallwasser beschrieben wird, da das Salz von ihnen, wie in den Vorschriften angegeben, über Schwefelsäure getrocknet wurde.

## 222. Löslichkeitskurven der Kaliumpolythionate

Bei den präparativen Verfahren fallen die Kaliumpolythionate meist mit Kaliumchlorid verunreinigt an. Durch Umkristallisieren werden die Polythionate gereinigt. Da noch niemals Lösungskurven für reine Polythionate aufgenommen wurden, konnte nicht gezielt umkristallisiert werden. Durch die Aufstellung von Lösungskurven in 1n Salzsäure sollten die Ausbeuten von Reinsalzen bei der präparativen Darstellung noch wesentlich verbessert werden können. 1n Salzsäure wurde gewählt, da die Polythionate bekanntlich in neutralem oder gar alkalischem Medium äußerst

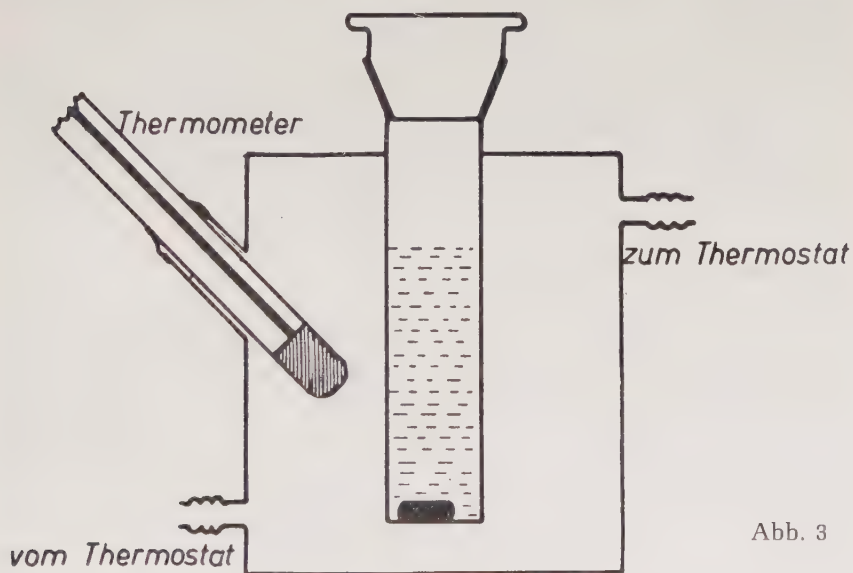


Abb. 3

unbeständig sind. Ebenso begünstigt, wie in späteren Versuchen festgestellt werden konnte, sehr stark saures Medium den Zerfall (6 bis 12n Salzsäure).

### 2221. Beschreibung der Methodik

#### 22211. Meßzelle

Es wurde die in Abbildung 3 gezeigte Meßzelle verwendet. Das äußere Gefäß wird durch Anschluß an einen Thermostaten temperiert. Im inneren Gefäß befindet sich gesättigte Lösung (Bodensatz). Um eine vollständige

Lösung in möglichst kurzer Zeit zu erreichen, ist im inneren Gefäß noch ein kleiner Magnetrührer. Da bei höheren Temperaturen (ab 80°C) die Rührzeit wegen der beginnenden Zersetzung der Salze kürzer gehalten werden muß, ist die Genauigkeit der Ergebnisse bei diesen Temperaturen naturgemäß nicht sehr groß. Die Temperatur von 0,7°C wurde durch Einfüllen von Eiswasser in den Thermostaten, die Temperatur 10,6°C durch Anschluß des Wassermantels an die Wasserleitung erhalten.

#### 22212. Eichung der Pipetten

Nach Rühren und Absetzen des überschüssigen Salzes wurden mit 1ml Pipetten Proben entnommen und quantitativ analysiert. Da die Pipetten auf 20° geeicht waren, mußte eine Volumeneichung der Pipetten für jede Meßtemperatur durchgeführt werden. Die Pipetten wurden dazu im Trockenschrank auf 120°C vorgewärmt, um bei höheren Temperaturen und dementsprechend konzentrierteren Lösungen ein Ausfallen des Salzes in der Pipette zu vermeiden. Zur Eichung wurde je ein Milliliter einer n/10 Thiosulfatlösung bei verschiedenen Temperaturen entnommen und mit n/10 Jodlösung ausgetitriert (Mikrobürette). Durch möglichst genaue Einhaltung der Arbeitsweise sollten Abkühlungseffekte vermieden bzw. reproduzierbar gemacht werden. Die Versuche ergaben, daß durch das Vorwärmen der Pipetten eine Volumenvergrößerung auftritt. Der Fehler liegt unter +1 % und wurde nicht mit in Rechnung gestellt.

#### 22213. Berechnung der Ergebnisse

Die entnommenen 1ml Proben wurden bei Tetra-, Penta- und Hexathionat durch Sulfitabbau analysiert, bei Trithionat durch eine Gesamtschwefelbestimmung. Es kann auf diese Arten nur der Gewichtsanteil des Salzes in einer Volumeneinheit Lösung bestimmt werden. Um auf die Volumeneinheit Lösungsmittel umrechnen zu können, wurden gleichzeitig Dichtebestimmungen der Lösungen durchgeführt. Dazu wurde einfach ein ml der Lösung ausgewogen, das Gewicht dieses Milliliters in Gramm ergibt direkt die gesuchte Dichte. Aus der Dichte (d) und dem Gewichtsanteil Polythionat in ein Milliliter Lösung (a) kann der Gewichtsanteil Lösungsmittel (u) bestimmt werden:

$$d - a = u$$

Nach der Gleichung:  $g = \frac{a \cdot 100}{u}$  wurde der Gewichtsanteil Polythionat in 100 ml Lösungsmittel berechnet.

#### 2222. Dichte und Löslichkeit

In nachfolgenden Tabellen sind die erhaltenen Ergebnisse für die Löslichkeitskurven der Kaliumpolythionate in einnormaler Salzsäure zusammengestellt.

Kaliumtrithionat  $K_2 S_3 O_6$

| Temperatur<br>in °C | Dichte der<br>Lösung | g in 100 g<br>Lösung | g in 100 g<br>Lösungsmittel | Bemerkungen    |
|---------------------|----------------------|----------------------|-----------------------------|----------------|
| 0,6                 | 1,0690               | 8,2                  | 8,3                         |                |
| 10,1                | 1,0882               | 11,7                 | 12,1                        |                |
| 20                  | 1,1143               | 16,5                 | 17,4                        |                |
| 30                  | 1,1466               | 23,4                 | 25,2                        |                |
| 40                  | 1,1928               | 29,5                 | 32,8                        |                |
| 50                  | 1,2186               | 38,0                 | 45,0                        |                |
| 60                  | 1,2717               | 46,0                 | 56,8                        | Zers. nach 30' |
| 70                  | 1,3177               | 53,6                 | 68,5                        | Zers. nach 10' |
| 80                  | 1,3478               | 61,5                 | 83,9                        | Zers.          |

Kaliumtetrathionat  $K_2 S_4 O_6$

| Temperatur<br>in °C | Dichte der<br>Lösung | g in 100 g<br>Lösung | g in 100 g<br>Lösungsmittel | Bemerkungen    |
|---------------------|----------------------|----------------------|-----------------------------|----------------|
| 0,6                 | 1,0898               | 11,25                | 11,4                        |                |
| 10,5                | 1,1141               | 15,2                 | 15,9                        |                |
| 20                  | 1,1375               | 22,8                 | 25,1                        |                |
| 30                  | 1,1792               | 29,0                 | 32,2                        |                |
| 40                  | 1,2398               | 35,1                 | 41,0                        |                |
| 50                  | 1,2712               | 45,8                 | 55,9                        |                |
| 60                  | 1,3333               | 53,5                 | 66,8                        |                |
| 70                  | 1,3730               | 63,2                 | 85,3                        |                |
| 80                  | 1,4107               | 72,0                 | 104,9                       |                |
| 90                  | 1,4529               | 82,8                 | 132,1                       | Zers. nach 40' |

Kaliumpentathionat  $K_2 S_5 O_6 \cdot 1 H_2 O$

| Temperatur<br>in °C | Dichte der<br>Lösung | g in 100 g<br>Lösung | g in 100 g<br>Lösungsmittel | Bemerkungen    |
|---------------------|----------------------|----------------------|-----------------------------|----------------|
| 0,7                 | 1,0993               | 11,6                 | 11,8                        |                |
| 10,5                | 1,1196               | 15,4                 | 16,0                        |                |
| 20                  | 1,1430               | 21,0                 | 22,6                        |                |
| 30                  | 1,1677               | 27,7                 | 31,3                        |                |
| 40                  | 1,2012               | 35,5                 | 42,1                        |                |
| 50                  | 1,2441               | 44,0                 | 54,8                        |                |
| 60                  | 1,2938               | 55,3                 | 74,4                        |                |
| 70                  | 1,3475               | 67,3                 | 99,8                        |                |
| 80                  | 1,3988               | 80,0                 | 133,2                       | Zers. nach 15' |
| 90                  | 1,4837               | 100,9                | 212,6                       | Zers.          |

# Kaliumhexathionat $K_2S_6O_6$

| Temperatur<br>in °C | Dichte der<br>Lösung | g in 100 g<br>Lösung | g in 100 g<br>Lösungsmittel | Bemerkungen    |
|---------------------|----------------------|----------------------|-----------------------------|----------------|
| 0,7                 | 1,0748               | 11,0                 | 11,4                        |                |
| 10,4                | 1,0929               | 14,1                 | 14,8                        |                |
| 20                  | 1,1146               | 18,4                 | 19,8                        |                |
| 30                  | 1,1391               | 23,3 <sub>5</sub>    | 25,8                        |                |
| 40                  | 1,1621               | 28,9                 | 33,1                        |                |
| 50                  | 1,2080               | 36,4 <sub>5</sub>    | 43,2                        |                |
| 60                  | 1,2464               | 42,9                 | 52,6                        | Zers. nach 20' |
| 70                  | 1,2866               | 61,6                 | 85,9                        | Zers..nach 15' |
| 80                  | 1,3338               | 61,6                 | 85,9                        | Zers. nach 10' |
| 90                  | 1,3795               | 74,2                 | 116,3                       | Zers.          |

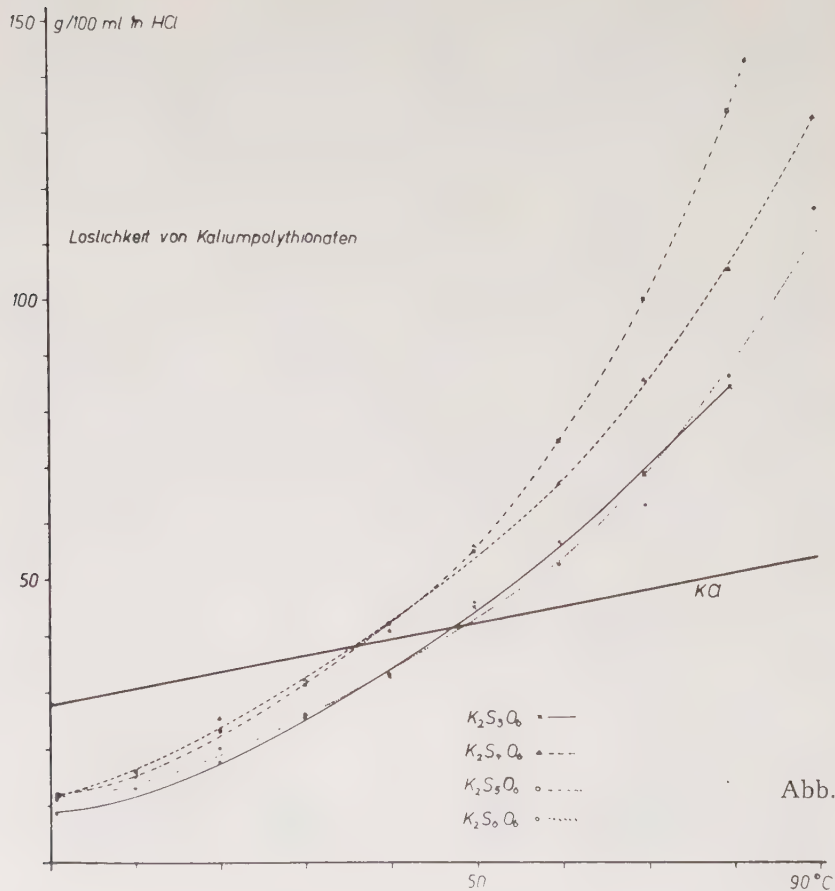


Abb. 4

Beim Kaliumtrithionat zeigte sich bereits bei 60°C und einer Rührzeit von 30 Minuten schwache Schwefelabscheidung und SO<sub>2</sub>-Geruch, was auf eine Zersetzung schließen läßt. Bei den höheren Temperaturen mußte deshalb eine sehr kurze Rührzeit eingehalten werden. Beim Kaliumhexathionat trat die Schwierigkeit auf, daß sich dieses Salz in Lösung kaum absetzt. Es wurde durch tropfenweises Zugabe von Lösungsmittel versucht, den Punkt zu erreichen, bei dem gerade kein Bodensatz mehr vorhanden war. Die erhaltenen Löslichkeiten für Kaliumpolythionate in 1 n Salzsäure sind in Abbildung 4 als Funktion der Temperatur aufgetragen.

Gleichzeitig ist die Löslichkeit von Kaliumchlorid in Wasser mit eingezeichnet. Wie aus den Kurven sehr deutlich zu entnehmen ist, können Polythionate untereinander durch Kristallisation nicht getrennt werden. Die Löslichkeitskurve von Kaliumchlorid weist gegenüber den Polythionaten einen wesentlich geringeren Temperaturkoeffizienten auf. Diese Tatsache kann dazu benützt werden, Polythionate durch Kristallisation von Kaliumchlorid zu trennen. Der Überschneidungspunkt liegt bei ca. 40°C.

### **3. Versuche zur physikalisch-chemischen Charakterisierung von Polythionaten**

#### **31. Allgemeines**

Bei den vielfältigen und komplizierten Reaktionen der Polythionate in wäßriger Lösung können rein chemische Analysenverfahren nur mit Vorbehalten angewendet werden, da sie immer auf einer Wechselwirkung der labilen Polythionate mit dem zugesetzten Agens beruhen. Vor allem in Polythionatgemischen, deren Zusammensetzung sich dauernd ändert, werden nur noch physikalische Analysenverfahren weiterhelfen. Da physikalische Daten an Polythionaten außer der eingangs erwähnten Arbeit von H. HERTLEIN<sup>3\*)</sup> (1896) noch nie durchgeführt wurden, erschien es reizvoll, mit modernen Methoden physikalische Charakterisierungen durchzuführen.

#### **32. Mikroaufnahmen der Polythionate**

Alle dargestellten Kaliumpolythionate wurden unter dem Mikroskop fotografiert. Mikroaufnahmen von Kaliumhexathionat und von „Odenschen Schwefelsolen“ unter dem Polarisationsmikroskop führte zwar schon E. WEITZ<sup>7\*)</sup> durch, nicht aber mit dem Zweck der Charakterisierung, sondern nur als Beweis für die Kristallstruktur der Schwefelsole.

Zur Photographie diente ein Zeiß-Standard-Mikroskop mit Zeiß-Aufsetzkamera 24 x 36 mm in Verbindung mit Grundkörper II und Belichtungsmeßeinrichtung. (Abb. 5) Die Aufnahmen wurden zur Ausschaltung der chromatischen Aberration im Grünlicht gemacht. Verwendet wurde Perutz-Dokumentarfilm. Als Objektive wurden verwendet:

Nr. III 10/0,22 — Nr. II 6,3/0,16 — Okular 12,5

Die Belichtungszeit wurde mit einem Lichtmeßgerät (in Abbildung 5 links sichtbar) ermittelt, das den geringen Fotostrom einer Fotozelle über einen Röhrenverstärker verstärkt zur Anzeige brachte. Die Meßeinrichtung mußte mit Hilfe von Testaufnahmen geeicht werden. Ein bei gleicher Einstellung wie bei den Aufnahmen der Salze aufgenommener Maßstab diente zur Bestimmung der Vergrößerung. Ein Teilstrich auf dem Maßstab entspricht 1/100 mm. Zum Aufbringen auf den Objektivträger wurden kleinste Mengen der Polythionate in angesäuertem Wasser gelöst und bei Zimmertemperatur im Exsiccator auskristallisiert.

Wie die Aufnahmen (Abb. 6 bis 13) zeigen, kristallisieren die einzelnen Kaliumpolythionate in typischen Formen aus. Ein reines Polythionat kann demnach unter dem Mikroskop einwandfrei identifiziert werden. Besondere Beachtung verdienen die Kristallformen des Hexathionats, das sowohl kantige (kubische?) Formen auf den Aufnahmen als auch schmetterlingsflügelartige Kristalle aufweist. Es handelt sich hier um, wie in Kapitel 5 einwandfrei bewiesen werden kann, saures und neutrales Hexathionat. Die Existenz eines sauren Hexathionats war bisher nicht bekannt.



Abb. 5



Abb. 6 Kaliumtrithionat

1 Teilstrich  $\triangleq$   
1/100 mm

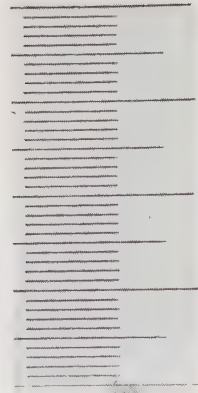
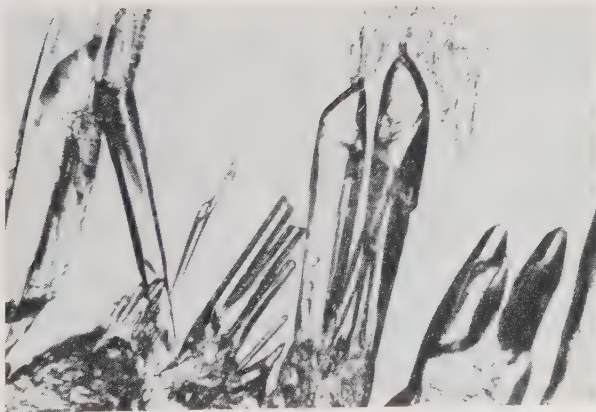


Abb. 7 Kaliumtrithionat

1 Teilstrich  $\triangleq$   
1/100 mm

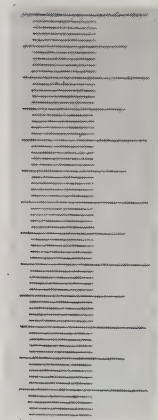
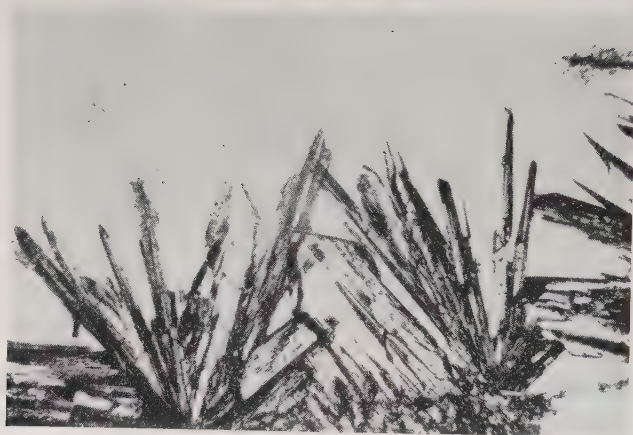


Abb. 8 Kaliumtetrathionat

1 Teilstrich  $\triangleq$   
1/100 mm

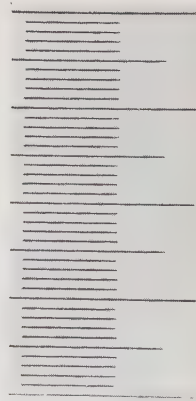
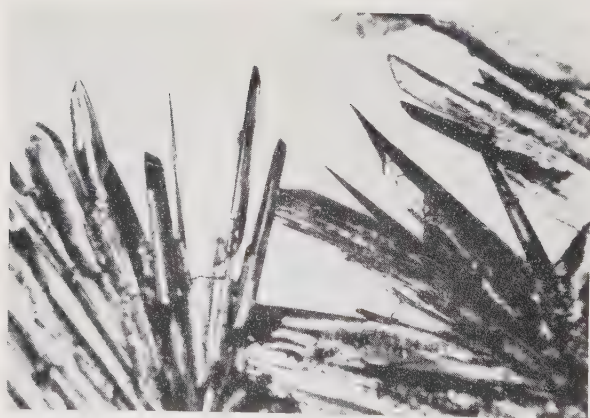


Abb. 9 Kaliumtetrathionat

1 Teilstrich  $\triangleq$   
1/100 mm

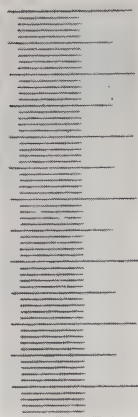


Abb. 10 Kaliumpentathionat

1 Teilstrich  $\triangleq$   
1/100 mm

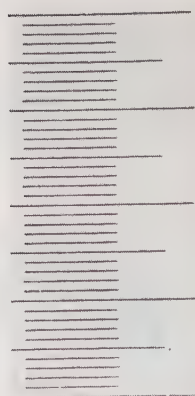


Abb. 11 Kaliumpentathionat

1 Teilstrich  $\triangleq$   
1/100 mm

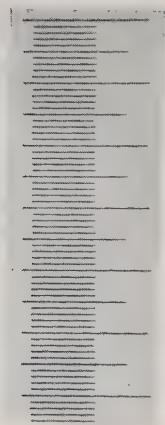


Abb. 12 Kaliumhexathionat

1 Teilstrich  $\triangleq$   
1/100 mm

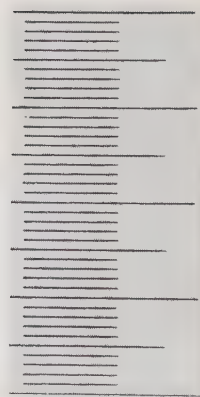


Abb. 13 Kaliumhexathionat

1 Teilstrich  $\triangleq$   
1/100 mm

### 33. Messung der UV-Extinktionen von Polythionatlösungen

#### 331. Allgemeines

Als Analysenmethode für gelöste Stoffe bietet sich die Spektralanalyse an. Aus den molaren Extinktionskoeffizienten bei verschiedenen Wellenlängen sollten Rückschlüsse auf den eingesetzten Stoff und seine Konzentration möglich sein.

Strahlt in ein trübes Medium mit der Dicke  $\Delta x$  ein Lichtstrom der Intensität  $\Phi_i$  ein und hat der austretende Lichtstrom die Intensität  $\Phi_e$ , so wird der Quotient  $\frac{\Phi_e}{\Phi_i} = \delta$  der Durchlässigkeitsgrad genannt. Nach

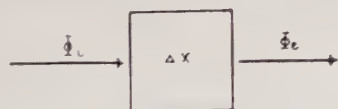


Abb. 14

der von Lambert aufgestellten Theorie absorbieren Schichten eines Mediums gleicher Dicke unter gleichen Bedingungen den gleichen Bruchteil des eingestrahnten Lichtstroms.  $\delta$  stellt also ein Maß für die Lichtschwächung dar, es

ist eine vom Absolutwert der einstrahlenden Energie unabhängige Maßzahl für das absorbierende Medium. Nimmt die Schichtdicke in arithmetischer Reihe zu, so fällt die Lichtdurchlässigkeit in geometrischer Progression. Wenn  $-d\Phi$  der Verlust an Lichtenergie je durchstrahlten Schichtelements  $dx$  ist, so gilt:

$$- \frac{d\Phi}{\Phi} = m_n \cdot dx$$

Durch Integration erhält man:

$$- \int \frac{d\Phi}{\Phi} = m_n \cdot \int dx$$

oder:

$$\ln \Phi = -m_n \cdot x - C$$

entlogarithmiert ergibt sich:

$$\Phi = e^{-m_n \cdot x} \cdot e^{-C}$$

Geht man von der laufenden Schichtdicke  $x$  auf die bestimmte Schichtdicke  $d$  über, so wird das laufende  $\Phi$  zu  $\delta$ . Das Lambertsche Gesetz lautet dann:

$$\frac{\Phi_e}{\Phi_i} = \delta = e^{-m_n \cdot d}$$

Der Proportionalitätsfaktor  $m_{\lambda}$  wird natürlicher Extinktionsmodul genannt. Er hat die Dimension  $\text{cm}^{-1}$  und ist eine von der Wellenlänge abhängige optische Materialkonstante. Bunsen führte als Basis für die oben angegebene Exponentialfunktion die Zahl 10 ein, das Lambertsche Gesetz hat dann folgende Form:

$$\hat{z} = 10 - m_{\lambda} \cdot d$$

Dieses Gesetz gilt auch für Lösungen. Die Lichtabsorption ist außer von der Substanz und der Schichtdicke auch noch von der Konzentration abhängig. Nach dem Beerschen Gesetz ist die Konzentration der durchstrahlten Schichtdicke umgekehrt proportional:

$$c \cdot d = \text{const.}$$

Man kann eine neue Maßzahl, den Extinktionskoeffizienten  $\epsilon$  einführen. Zwischen Extinktionsmodul und Extinktionskoeffizient besteht dabei die Beziehung:

$$m_{\lambda} = \epsilon_{\lambda} \cdot c$$

Das Produkt

$$\epsilon_{\lambda} \cdot c \cdot d = E_{\lambda}$$

ist die Extinktion. Die Konzentration wird üblicherweise in Molen/Liter angegeben. Der molare Extinktionskoeffizient  $\epsilon$  ist eine von der Konzentration unabhängige Stoffkonstante. Er hat die Dimension  $\text{cm}^2/\text{Mol}$ .

### 332. Bestimmung von Einzelstoffen

Aus der Gleichung

$$E_{\lambda} = \epsilon_{\lambda} \cdot c \cdot d$$

kann, da  $E_{\lambda}$  gemessen wird und die Schichtdicke  $d$  bekannt ist, entweder  $\epsilon_{\lambda}$  oder die Konzentration  $c$  bestimmt werden. Ist sowohl  $\epsilon_{\lambda}$  als auch die Einwaage (also  $c$ ) bekannt, kann durch Messung von  $E_{\lambda}$  ein Stoff eindeutig identifiziert bzw. seine Reinheit überprüft werden.

### 333. Bestimmung von Stoffgemischen

Die Extinktionsmoduln der Einzelstoffe addieren sich. Es gilt z. B. für ein Zweistoffsystem der Stoffe A und B für alle Wellenlängen:

$$\epsilon_{\lambda A} \cdot [A] + \epsilon_{\lambda B} \cdot [B] = \frac{E_{\lambda} (A + B)}{d}$$

Bei zwei verschiedenen Wellenlängen  $\lambda_1$  und  $\lambda_2$  gilt:

$$\varepsilon_{\lambda 1 A} \cdot [A] + \varepsilon_{\lambda 1 B} \cdot [B] = \frac{E_{\lambda 1} (A + B)}{d}$$

$$\varepsilon_{\lambda 2 A} \cdot [A] + \varepsilon_{\lambda 2 B} \cdot [B] = \frac{E_{\lambda 2} (A + B)}{d}$$

Dieser Ansatz enthält zwei Unbekannte  $[A]$  und  $[B]$ . Die Extinktionskoeffizienten der bekannten Einzelstoffe des Gemisches sind bestimmbar und die Extinktionen lassen sich durch Aufnahme des Spektrogramms ermitteln. Die Auflösung nach  $[A]$  und  $[B]$  lautet:

$$[A] = m_{\lambda 1} (A + B) \cdot \frac{\varepsilon_{\lambda 2 B}}{\varepsilon_{\lambda 1 A} \cdot \varepsilon_{\lambda 2 B} - \varepsilon_{\lambda 2 A} \cdot \varepsilon_{\lambda 1 B}} -$$

$$- m_{\lambda 2} (A + B) \cdot \frac{\varepsilon_{\lambda 1 B}}{\varepsilon_{\lambda 1 A} \cdot \varepsilon_{\lambda 2 B} - \varepsilon_{\lambda 2 A} \cdot \varepsilon_{\lambda 1 B}}$$

$$[B] = \frac{m_{\lambda 1} (A + B)}{\varepsilon_{\lambda 1 B}} - [A] \cdot \frac{\varepsilon_{\lambda 1 A}}{\varepsilon_{\lambda 1 B}}$$

oder  $\lambda_2$  statt  $\lambda_1$ .

Bei der Erfassung von Mehrstoffgemischen ist die Summenextinktion an so vielen verschiedenen Wellenlängen zu messen, als Stoffe in dem Mehrstoffgemisch vorhanden sind. Es sind dann immer so viele Gleichungen verfügbar, als Unbekannte vorhanden sind. Dadurch ist die mathematische Lösbarkeit gegeben:

$$m_{\lambda 1} = [A] \cdot \varepsilon_{\lambda 1 A} + [B] \cdot \varepsilon_{\lambda 1 B} + [C] \cdot \varepsilon_{\lambda 1 C}$$

$$m_{\lambda 2} = [A] \cdot \varepsilon_{\lambda 2 A} + [B] \cdot \varepsilon_{\lambda 2 B} + [C] \cdot \varepsilon_{\lambda 2 C}$$

In der Literatur wird die befriedigende analytische Erfassung eines Achtstoffgemisches beschrieben<sup>53)</sup>.

### 334. Beschreibung der Meßmethodik

Als UV-Geräte standen die Beckman-Spektralphotometer DK 1 und DK 2 zur Verfügung. Um die Eigenabsorption des Lösungsmittels (im vorliegenden Fall Wasser) auszuschalten, besteht die Möglichkeit der Differenzmessung. Abbildung 15 zeigt den schematischen Strahlengang und das schematische Schaltbild der Spektrometer. Der monochromati-

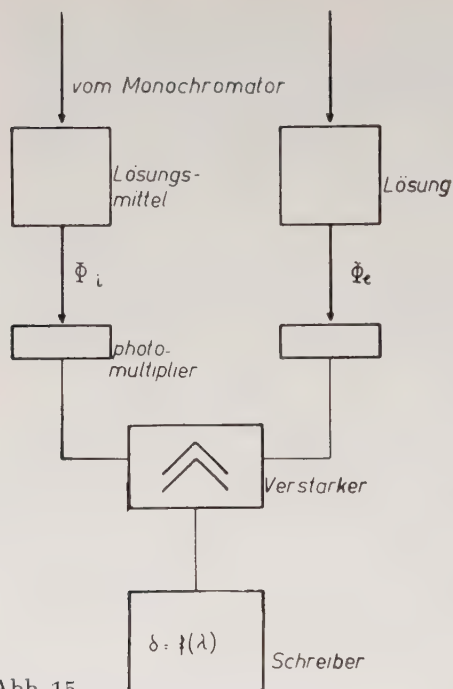


Abb. 15

1 : 10 verdünnt, bis die Kurve die 100 %-Linie nicht mehr berührte. Eingewogen wurde in 10-ml-Meßkölbchen, verdünnt mittels einer 1-ml-Vollpipette und 10-ml-Meßkölbchen.

### 335. Fehlerquellen

#### 3351. Fehlerdiskussion

Man erhält bei der Messung ein wesentlich ungünstigeres Ergebnis, wenn sie zu verschiedenen Zeiten und auf verschiedenen Geräten wiederholt wird. Erst dann machen sich zusätzliche Fehlerquellen bemerkbar. Diese sind auf Wägefehler, den Fehler bei der Verdünnung, die Schwankungen der Zimmertemperatur, die Ungleichheit der Küvetten zurückzuführen. Ebenso machen sich Schwankungen beim Löschen und Wiederanzünden der Lampe, durch Alterung und Änderung der Röhrencharakteristiken, bei der Neujustierung der Lampe und der damit verbundenen Spaltänderung bemerkbar. Eine experimentelle Untersuchung der Fehler bei einem Beckman-Spektralphotometer nahm W. O. CASTER<sup>14)</sup> vor. Er findet z. B. folgenden relativen Fehler bei einer gemessenen Extinktion:

sierte Lichtstrahl einer Wasserstofflampe wird zweigeteilt und geht durch zwei Quarzküvetten gleicher Schichtdicke. Die eine ist mit reinem Lösungsmittel, die andere mit der Untersuchungslösung gefüllt. Die Intensitäten der austretenden Lichtstrahlen  $\Phi_i$  und  $\Phi_e$  werden mit Sekundärelektronenvervielfachern gemessen. Über einen Verstärker gelangt das Signal zum Schreiber. Auf der Abszisse des Koordinatenpapiers ist die Wellenlänge, auf der Ordinate das Verhältnis  $\Phi_e/\Phi_i = \delta$  in Prozent aufgetragen. Zur Aufnahme eines Spektrums über die verwendete Wellenlängenskala von 220 bis 340 m $\mu$  wurden fünf Minuten gebraucht. Die Quarzküvetten hatten 1 cm Schichtdicke. Erreichte bei der gewählten Konzentration innerhalb des verwendeten Wellenlängenbereichs die Absorption 100 %, so wurde solange

|                                                         |       |
|---------------------------------------------------------|-------|
| Bei Benutzung verschiedener UV-empfindlicher Zellen bis | 5,4 % |
| Bei Austausch der Lichtquelle                           | 1,3 % |
| Bei Änderung der Spaltbreite                            | 0,3 % |
| Bei Wiederholung der Messung nach längerer Zeit         | 2,0 % |
| Bei sofort wiederholter Messung                         | 0,2 % |

Den zuletzt genannten Wert als erreichbare Genauigkeit zu bezeichnen, ist ebenso irreführend wie unwissenschaftlich.

### 3352. Fehlerrechnung

Um bei der Messung der molaren Extinktionskoeffizienten der beschriebenen Kaliumpolythionate einen Anhaltspunkt über die erreichbare Genauigkeit zu haben, wurde eine Fehlerrechnung durchgeführt. Von jedem Polythionat wurden je fünf Ansätze gemacht, von denen je zweimal das Spektrum aufgenommen wurde. Die Messung der zweiten Probe des gleichen Ansatzes erfolgte frühestens nach einer Woche. Die Raumtemperatur bei den Messungen lag zwischen 17 und 22°C. Aus den erhaltenen je zehn Einzelmessungen wurde der Mittelwert der Extinktion nach:

$$x = \frac{1}{n} \sum_{k=1}^n x_k$$

berechnet ( $n = 10$ ). Die Einzelwerte weichen von dem Mittelwert um den Betrag:

$$\begin{aligned} V_1 &= x_1 - x \\ V_2 &= x_2 - x \quad \text{usw.} \end{aligned}$$

ab. Nach Gauß beträgt dann der mittlere Fehler der Einzelmessung

$$\mu = \pm \sqrt{\frac{[VV]}{n-1}}$$

$$[VV] = V_1^2 + V_2^2 + V_3^2 + \dots + V_n^2$$

Der mittlere Fehler  $\Delta x$  des Ergebnisses errechnet sich nach:

$$\Delta x = \frac{\mu}{\sqrt{n}} \pm \sqrt{\frac{[VV]}{n(n-1)}}$$

Der wahrscheinliche Fehler des Mittelwertes  $\Delta_{wx}$  ist:

$$\Delta_{wx} = 0.6745 \cdot \Delta x$$

### 336. Messung der molaren Extinktionskoeffizienten $\epsilon$ von Kaliumpolythionaten in wäßriger Lösung

Wie oben erwähnt, wurden Proben aus je fünf Ansätzen je zweimal vermessen. Um die Rechnung zu vereinfachen, wurden untereinander immer gleiche Einwaagen gemacht. Im Bereich von 220 bis 340 m $\mu$  wurden

alle 5 m $\mu$  die molaren Extinktionskoeffizienten berechnet. Jedes Ergebnis ist demnach ein Mittelwert aus zehn gemessenen Einzelwerten. Zu jedem Ergebnis wurde eine Fehlerrechnung durchgeführt. Es wird der mittlere und der wahrscheinliche Fehler des Ergebnisses angegeben. Die Fehlerprocente sind auf eine Stelle nach dem Komma auf- bzw. abgerundet.

- a) Molare Extinktionskoeffizienten für Kaliumtrithionat ( $K_2 S_3 O_6$ )  
Zehn Einwaagen zu 540,8 mg/ 10 ml =  $\frac{2}{10}$  molar  
Verdünnung jeweils 1 : 10
- b) Molare Extinktionskoeffizienten für Kaliumtetrathionat ( $K_2 S_4 O_6$ )  
Zehn Einwaagen zu 302,5 mg/ 10 ml =  $\frac{1}{10}$  molar  
Verdünnung jeweils 1 : 10
- c) Molare Extinktionskoeffizienten für Kaliumpentathionat ( $K_2 S_5 O_6 \cdot 1 H_2 O$ )  
Zehn Einwaagen zu 35,25 mg/ 10 ml =  $\frac{1}{100}$  molar  
Verdünnung jeweils 1 : 10
- d) Molare Extinktionskoeffizienten für Kaliumhexathionat ( $K_2 S_6 O_6$ )  
Zehn Einwaagen zu 36,66 mg/ 10 ml =  $\frac{1}{100}$  molar  
Verdünnung jeweils 1 : 10

Die Spektren sind kontinuierliche Absorptionsspektren mit größerer Extinktion bei kleinerer Wellenlänge. In Abbildung 16 ist ein typisches Absorptionsspektrum eines Polythionats dargestellt. Die Zeichnung ist qualitativ. Bei zunehmender Verdünnung, wie beschrieben 1 : 10, ver-

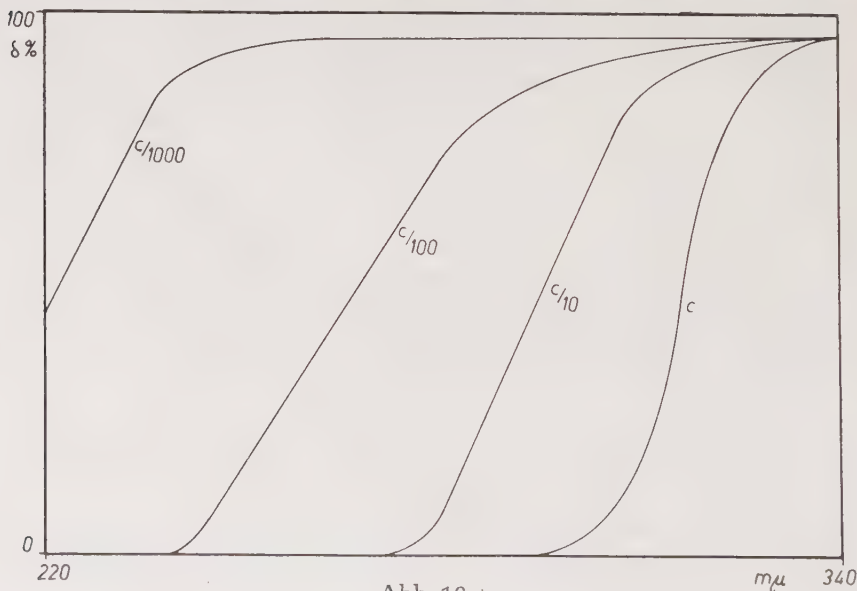


Abb. 16

schieben sich die Kurven in Richtung der kürzeren Wellenlänge. Durch Berechnung des molaren Extinktionskoeffizienten, einmal aus der der größeren Konzentration zugehörenden Kurve und einmal aus der Kurve der verdünnteren Lösung bei gleicher Wellenlänge, kann die Gültigkeit des Beerschen Gesetzes nachgeprüft werden. Es ergaben sich in keinem Fall größere Abweichungen. In den nachfolgenden Tabellen sind die Ergebnisse zusammengestellt. In Abb. 17 sind sie graphisch aufgetragen, auf der Abszisse die Wellenlänge, auf der Ordinate die Extinktionskoeffizienten. Wie in Absatz 337 gezeigt wird, kann die gemessene Extinktion den Polythionatanionen zugeschrieben werden.

1931 nahmen L. LORENZ und R. SAMUEL<sup>50)</sup> im Rahmen einer strukturetheoretischen Arbeit Extinktionskurven von Kaliumtrithionat, Kaliumtetrathionat und Kalumpentathionat auf. Die von den beiden Autoren gefundenen Werte für die molaren Extinktionskoeffizienten liegen jeweils in der gleichen Größenordnung, weichen aber bis zu 30 % davon ab. Dies ist wahrscheinlich auf einen größeren Fehler bei den Angaben von Lorenz und Samuel zurückzuführen, der seine Ursache in mangelnder Reinheit der Polythionate und des Fehlens einer Ausgleichsrechnung haben dürfte. Im Dezember 1960 veröffentlichte R. M. GOLDING<sup>56)</sup> ebenfalls in einer Arbeit über die Struktur der Polythionate UV- und IR-Spektren, die in der gleichen Größenordnung wie die eigenen Messungen liegen.

Molarer Extinktionskoeffizient für  $K_2 S_8 O_6$  von 220–340 m $\mu$

| Wellen-<br>länge<br>[m $\mu$ ] | Wellen-<br>zahl<br>[cm <sup>-1</sup> · 10 <sup>-2</sup> ] | molarer Extink-<br>tionskoeffizient<br>[cm <sup>2</sup> /Mol] | mittlerer<br>Fehler<br>[%] | wahrscheinl.<br>Fehler<br>[%] |
|--------------------------------|-----------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------|----------------------------|-------------------------------|
| 220                            | 454,6                                                     | 170,0                                                         | 2,0                        | 1,3                           |
| 225                            | 444,4                                                     | 110,7                                                         | 2,0                        | 1,3                           |
| 230                            | 434,8                                                     | 70,80                                                         | 3,4                        | 2,3                           |
| 235                            | 425,5                                                     | 51,25                                                         | 4,0                        | 2,7                           |
| 240                            | 416,7                                                     | 32,18                                                         | 1,2                        | 9,8                           |
| 245                            | 408,2                                                     | 28,58                                                         | 1,2                        | 0,8                           |
| 250                            | 400,0                                                     | 26,60                                                         | 1,0                        | 0,7                           |
| 255                            | 392,2                                                     | 24,16                                                         | 1,1                        | 0,7                           |
| 260                            | 384,6                                                     | 20,48                                                         | 1,1                        | 0,7                           |
| 265                            | 377,4                                                     | 16,38                                                         | 1,4                        | 0,9                           |
| 270                            | 370,4                                                     | 12,14                                                         | 1,7                        | 1,1                           |
| 275                            | 363,6                                                     | 8,61                                                          | 2,4                        | 1,3                           |
| 280                            | 357,1                                                     | 5,94                                                          | 3,3                        | 2,2                           |
| 285                            | 350,9                                                     | 3,73                                                          | 1,7                        | 1,1                           |
| 290                            | 344,8                                                     | 2,53                                                          | 2,1                        | 1,4                           |
| 295                            | 339,0                                                     | 1,72                                                          | 3,0                        | 2,0                           |
| 300                            | 333,3                                                     | 1,18                                                          | 4,2                        | 2,8                           |
| 305                            | 327,9                                                     | 0,84                                                          | 6,3                        | 4,2                           |
| 310                            | 322,6                                                     | 0,65                                                          | 6,5                        | 4,3                           |

| Wellen-<br>länge<br>[m $\mu$ ] | Wellen-<br>zahl<br>[cm <sup>-1</sup> · 10 <sup>-2</sup> ] | molarer Extink-<br>tionskoeffizient<br>[cm <sup>2</sup> /Mol] | mittlerer<br>Fehler<br>[%] | wahrscheinl.<br>Fehler<br>[%] |
|--------------------------------|-----------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------|----------------------------|-------------------------------|
| 315                            | 317,5                                                     | 0,47                                                          | 10,7                       | 7,2                           |
| 320                            | 312,5                                                     | 0,43                                                          | 9,2                        | 6,2                           |
| 325                            | 307,7                                                     | 0,38                                                          | 10,7                       | 7,2                           |
| 330                            | 303,0                                                     | 0,34                                                          | 10,5                       | 7,1                           |
| 335                            | 298,5                                                     | 0,32                                                          | 10,6                       | 7,1                           |
| 340                            | 294,1                                                     | 0,30                                                          | 9,5                        | 6,4                           |

Molarer Extinktionskoeffizient für K<sub>2</sub> S<sub>4</sub> O<sub>6</sub> von 220–340 m $\mu$

|     |       |       |     |     |
|-----|-------|-------|-----|-----|
| 220 | 454,6 | 8444  | 2,4 | 1,6 |
| 225 | 444,4 | 6754  | 2,7 | 1,8 |
| 230 | 434,8 | 5016  | 2,7 | 1,8 |
| 235 | 425,5 | 3613  | 2,4 | 1,6 |
| 240 | 416,7 | 2514  | 2,3 | 1,6 |
| 245 | 408,2 | 1712  | 2,4 | 1,6 |
| 250 | 400,0 | 1196  | 3,3 | 2,2 |
| 255 | 392,2 | 739,2 | 0,9 | 0,6 |
| 260 | 384,6 | 546,2 | 1,0 | 0,7 |
| 265 | 377,4 | 412,4 | 0,9 | 0,6 |
| 270 | 370,4 | 307,4 | 0,9 | 0,6 |
| 275 | 363,6 | 226,3 | 1,0 | 0,7 |
| 280 | 357,1 | 165,0 | 1,2 | 0,8 |
| 285 | 350,9 | 117,8 | 1,3 | 1,0 |
| 290 | 344,8 | 70,90 | 0,5 | 0,3 |
| 295 | 339,0 | 47,24 | 0,5 | 0,3 |
| 300 | 333,3 | 31,43 | 0,6 | 0,4 |
| 305 | 327,9 | 20,38 | 0,7 | 0,5 |
| 310 | 322,6 | 13,16 | 1,0 | 0,7 |
| 315 | 317,5 | 7,22  | 2,2 | 1,5 |
| 320 | 312,5 | 4,71  | 2,3 | 1,6 |
| 325 | 307,7 | 3,09  | 2,9 | 2,0 |
| 330 | 303,0 | 2,08  | 3,7 | 2,5 |
| 335 | 298,5 | 1,44  | 4,9 | 3,3 |
| 340 | 294,1 | 1,08  | 6,6 | 4,4 |

Molarer Extinktionskoeffizient für K<sub>2</sub> S<sub>5</sub> O<sub>6</sub> · 1 H<sub>2</sub> O von 220–340m $\mu$

|     |       |        |     |     |
|-----|-------|--------|-----|-----|
| 220 | 454,6 | 13 600 | 2,0 | 1,3 |
| 225 | 444,4 | 11 300 | 2,6 | 1,8 |
| 230 | 434,8 | 9 190  | 2,7 | 1,8 |
| 235 | 425,5 | 7 830  | 2,7 | 1,8 |

| Wellen-<br>länge<br>[mμ] | Wellen-<br>zahl<br>[cm <sup>-1</sup> · 10 <sup>-2</sup> ] | molarer Extink-<br>tionskoeffizient<br>[cm <sup>2</sup> /Mol] | mittlerer<br>Fehler<br>[%] | wahrscheinl.<br>Fehler<br>[%] |
|--------------------------|-----------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------|----------------------------|-------------------------------|
| 240                      | 416,7                                                     | 5 317                                                         | 0,4                        | 0,3                           |
| 245                      | 408,2                                                     | 4 273                                                         | 0,5                        | 0,3                           |
| 250                      | 400,0                                                     | 3 372                                                         | 0,4                        | 0,3                           |
| 255                      | 392,2                                                     | 2 601                                                         | 0,7                        | 0,5                           |
| 260                      | 384,6                                                     | 2 098                                                         | 0,7                        | 0,5                           |
| 265                      | 377,4                                                     | 1 743                                                         | 0,8                        | 0,5                           |
| 270                      | 370,4                                                     | 1 384                                                         | 0,7                        | 0,5                           |
| 275                      | 363,6                                                     | 1 107                                                         | 0,8                        | 0,5                           |
| 280                      | 357,1                                                     | 812,6                                                         | 0,4                        | 0,3                           |
| 285                      | 350,9                                                     | 621,8                                                         | 0,6                        | 0,4                           |
| 290                      | 344,8                                                     | 459,1                                                         | 0,6                        | 0,4                           |
| 295                      | 339,0                                                     | 332,6                                                         | 0,7                        | 0,5                           |
| 300                      | 333,3                                                     | 234,8                                                         | 1,2                        | 0,8                           |
| 305                      | 327,9                                                     | 163,7                                                         | 0,6                        | 0,4                           |
| 310                      | 322,6                                                     | 115,5                                                         | 1,9                        | 1,3                           |
| 315                      | 317,5                                                     | 74,49                                                         | 0,6                        | 0,4                           |
| 320                      | 312,5                                                     | 51,80                                                         | 0,8                        | 0,5                           |
| 325                      | 307,7                                                     | 35,57                                                         | 0,8                        | 0,5                           |
| 330                      | 303,0                                                     | 24,88                                                         | 1,0                        | 0,7                           |
| 335                      | 298,5                                                     | 17,63                                                         | 0,8                        | 0,5                           |
| 340                      | 294,1                                                     | 12,93                                                         | 1,0                        | 0,7                           |

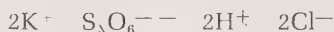
Molarer Extinktionskoeffizient für K<sub>2</sub> S<sub>6</sub> O<sub>6</sub> von 220–340 mμ

|     |       |        |     |     |
|-----|-------|--------|-----|-----|
| 220 | 454,6 | 19 470 | 1,8 | 1,2 |
| 225 | 444,4 | 14 700 | 1,8 | 1,2 |
| 230 | 434,8 | 10 460 | 2,2 | 1,5 |
| 235 | 425,5 | 7 930  | 0,6 | 0,4 |
| 240 | 416,7 | 6 766  | 0,6 | 0,4 |
| 245 | 408,2 | 5 949  | 0,6 | 0,4 |
| 250 | 400,0 | 5 224  | 1,8 | 1,2 |
| 255 | 392,2 | 4 523  | 1,8 | 1,2 |
| 260 | 384,6 | 3 930  | 1,7 | 1,1 |
| 265 | 377,4 | 3 449  | 2,0 | 1,3 |
| 270 | 370,4 | 3 053  | 1,8 | 1,2 |

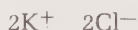
| Wellen-<br>länge<br>[mμ] | Wellen-<br>zahl<br>[cm <sup>-1</sup> · 10 <sup>-2</sup> ] | molarer Extink-<br>tionskoeffizient<br>[cm <sup>2</sup> /Mol] | mittlerer<br>Fehler<br>[%] | wahrscheinl.<br>Fehler<br>[%] |
|--------------------------|-----------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------|----------------------------|-------------------------------|
| 275                      | 363,6                                                     | 2 728                                                         | 1,8                        | 1,2                           |
| 280                      | 357,1                                                     | 2 598                                                         | 1,6                        | 1,1                           |
| 285                      | 350,9                                                     | 2 364                                                         | 1,8                        | 1,2                           |
| 290                      | 344,8                                                     | 2 106                                                         | 1,8                        | 1,2                           |
| 295                      | 339,0                                                     | 1 783                                                         | 1,8                        | 1,2                           |
| 300                      | 333,3                                                     | 1 429                                                         | 1,6                        | 1,1                           |
| 305                      | 327,9                                                     | 1 092                                                         | 1,8                        | 1,2                           |
| 310                      | 322,6                                                     | 796,9                                                         | 1,9                        | 1,3                           |
| 315                      | 317,5                                                     | 573,5                                                         | 1,5                        | 1,0                           |
| 320                      | 312,5                                                     | 405,9                                                         | 1,3                        | 0,9                           |
| 325                      | 307,7                                                     | 284,2                                                         | 1,7                        | 1,1                           |
| 330                      | 303,0                                                     | 191,6                                                         | 1,8                        | 1,2                           |
| 335                      | 298,5                                                     | 131,1                                                         | 1,8                        | 1,2                           |
| 340                      | 294,1                                                     | 88,60                                                         | 2,8                        | 1,9                           |

### 337. Messung der molaren Extinktionskoeffizienten $\epsilon$ von Polythionsäuren

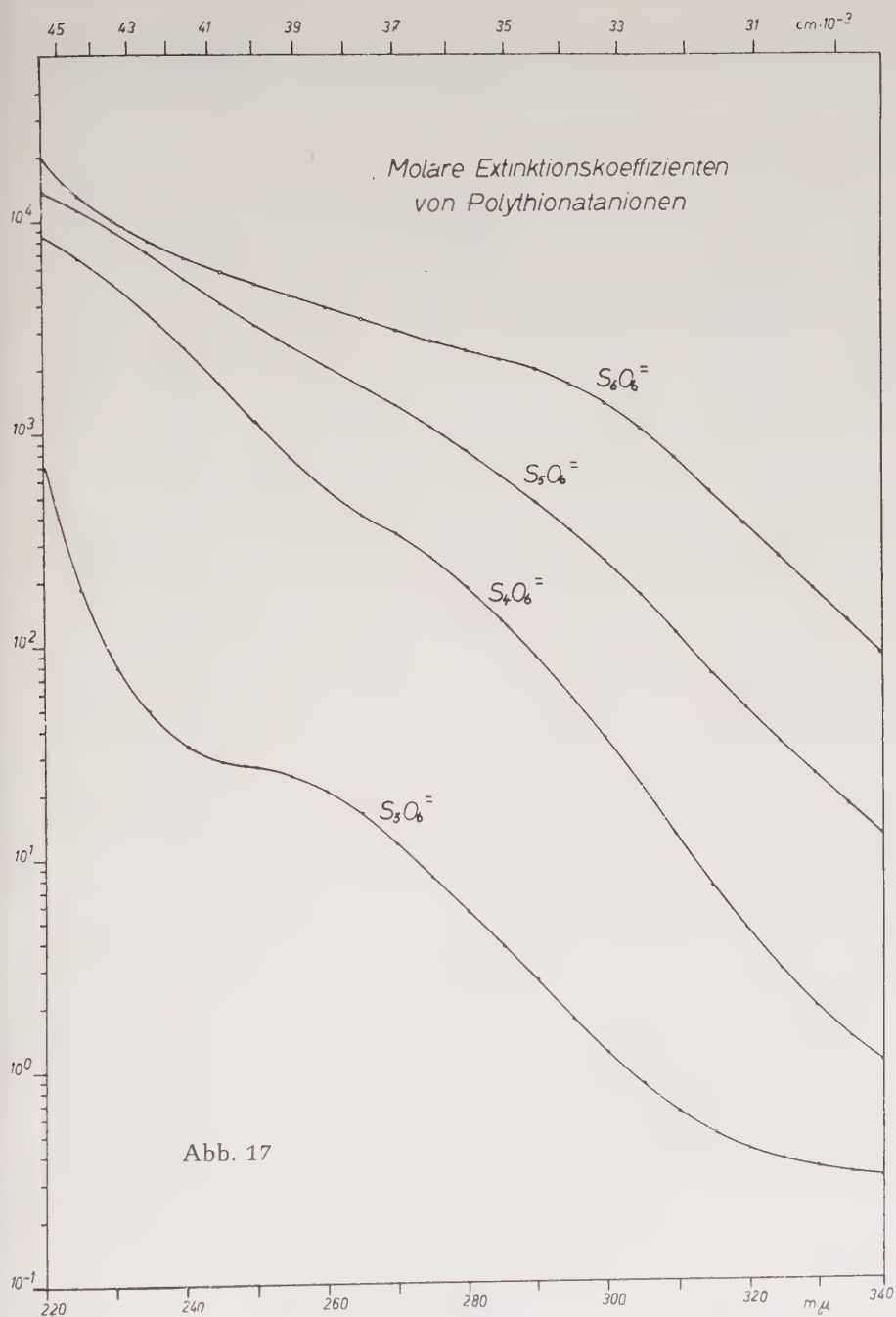
Zur Bestimmung der Extinktionskoeffizienten der freien Polythionsäuren wurde analog zur Messung bei den Kaliumpolythionaten verfahren. Zusätzlich wurden die Lösungen noch mit der äquivalenten Menge Salzsäure versetzt. Dies hatte zur Folge, daß sich in der Lösung die Ionen:



in dem angegebenen Verhältnis befanden. In die Vergleichsküvette, wie beschrieben, wurde ein Doppelstrahlspektrophotometer verwendet, kam eine äquivalente Lösung von Kaliumchlorid:



Die tatsächlich gemessene Extinktion ist nur auf das Polythionatanion, evtl. auf Protonen zurückzuführen. Die so gemessenen molaren Extinktionskoeffizienten für die Trithionsäure und die Tetrathionsäure, sowie zum Vergleich nochmals die molaren Extinktionskoeffizienten für Kaliumtrithionat und Kaliumtetrathionat sind in nachstehenden Tabellen aufgeführt.



| Wellenlänge<br>[m $\mu$ ] | Molarer Extinktions-<br>koeffizient $\epsilon$<br>$\text{H}_2 \text{S}_3 \text{O}_6$ | Molarer Extinktions-<br>koeffizient $\epsilon$<br>$\text{K}_2 \text{S}_3 \text{O}_6$ |
|---------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|
| 220                       | 158                                                                                  | 170                                                                                  |
| 230                       | 66,76                                                                                | 70,80                                                                                |
| 240                       | 32,79                                                                                | 32,18                                                                                |
| 250                       | 25,96                                                                                | 26,60                                                                                |
| 260                       | 19,38                                                                                | 20,48                                                                                |
| 270                       | 11,35                                                                                | 12,14                                                                                |
| 280                       | 5,61                                                                                 | 5,94                                                                                 |
| 290                       | 2,48                                                                                 | 2,53                                                                                 |
| 300                       | 1,14                                                                                 | 1,18                                                                                 |
| 310                       | 0,51                                                                                 | 0,65                                                                                 |
| 320                       | 0,25                                                                                 | 0,43                                                                                 |
| 330                       | 0,18                                                                                 | 0,34                                                                                 |
| 340                       | 0,09                                                                                 | 0,30                                                                                 |

| Wellenlänge<br>[m $\mu$ ] | Molarer Extinktions-<br>koeffizient $\epsilon$<br>$\text{H}_2 \text{S}_4 \text{O}_6$ | Molarer Extinktions-<br>koeffizient $\epsilon$<br>$\text{K}_2 \text{S}_4 \text{O}_6$ |
|---------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|
| 220                       | 8697                                                                                 | 8444                                                                                 |
| 230                       | 5229                                                                                 | 5016                                                                                 |
| 240                       | 2557                                                                                 | 2514                                                                                 |
| 250                       | 1135                                                                                 | 1196                                                                                 |
| 260                       | 568,7                                                                                | 546,2                                                                                |
| 270                       | 318,8                                                                                | 307,4                                                                                |
| 280                       | 145,7                                                                                | 165,0                                                                                |
| 290                       | 64,76                                                                                | 70,90                                                                                |
| 300                       | 31,88                                                                                | 31,43                                                                                |
| 310                       | 13,08                                                                                | 13,16                                                                                |
| 320                       | 4,56                                                                                 | 4,71                                                                                 |
| 330                       | 2,01                                                                                 | 2,08                                                                                 |
| 340                       | 1,11                                                                                 | 1,08                                                                                 |

Es zeigt sich, daß im Rahmen der Meßgenauigkeit – die freien Säuren wurden nur je einmal vermessen –, die neutralen Salze der Trithionsäure und der Tetrathionsäure die gleichen molaren Extinktionskoeffizienten wie die entsprechenden Säuren haben. Daraus kann einerseits geschlossen werden, daß sowohl das  $\text{K}^+$ -Ion, als auch das Proton oberhalb 220 m $\mu$  keine UV-Extinktion haben. Dies deckt sich mit Literaturangaben. Andererseits geht aus den Messungen hervor, daß die für die Kaliumpolythionate im Bereich von 220–340 m $\mu$  gemessenen molaren Extinktionskoeffizienten auf die Polythionatanionen zurückzuführen sind. Die UV-Extinktion im Bereich von 220–340 m $\mu$  kann als

unspezifische Meßgröße für die einzelnen Polythionatanionen herangezogen werden.

### 338. Messung der Extinktionskoeffizienten von Gemischen zweier Polythionate

Zur Überprüfung der angegebenen Methode zur Erfassung von Mehrstoffgemischen wurden die Extinktionen von Mischungen zweier Polythionate gemessen. Bekannte Mengen von Kaliumpolythionaten wurden in ein 10 ml-Meßkölbchen eingewogen und um Zersetzung weitgehend zu vermeiden, bis zur Messung in Trockeneis aufbewahrt. Erst unmittelbar vor der Aufnahme des Spektrums wurde mit Wasser aufgefüllt. Aus den gemessenen Extinktionen wurde die Konzentration der Polythionate berechnet und mit der bekannten Einwaage verglichen.

#### a) Gemisch Kaliumtrithionat/Kaliumtetrathionat

Einwaage: 173,8 mg = 0,643 mMol  $K_2 S_3 O_6$   
 80,0 mg = 0,265 mMol  $K_2 S_4 O_6$

Gemessene Extinktion bei 300 m $\mu$  : 0,8539  
 bei 320 m $\mu$  : 0,1427

|               | Einwaage   | gefunden   | relativer Fehler |
|---------------|------------|------------|------------------|
| $K_2 S_3 O_6$ | 0,643 mMol | 0,580 mMol | – 10 %           |
| $K_2 S_4 O_6$ | 0,265 mMol | 0,250 mMol | – 6 %            |

#### b) Gemisch Kaliumtrithionat/Kaliumhexathionat

Einwaage: 259,2 mg = 0,9586 mMol  $K_2 S_3 O_6$   
 5,976 mg = 0,0163 mMol  $K_2 S_6 O_6$

Gemessene Extinktion bei 320 m $\mu$  : 0,7959  
 bei 330 m $\mu$  : 0,3615

|               | Einwaage    | gefunden    | relativer Fehler |
|---------------|-------------|-------------|------------------|
| $K_2 S_3 O_6$ | 0,9586 mMol | 1,032 mMol  | + 8 %            |
| $K_2 S_6 O_6$ | 0,163 mMol  | 0,0170 mMol | + 4 %            |

#### c) Gemisch Kaliumtetrathionat/Kaliumhexathionat

Einwaage: 4,025 mg = 0,0133 mMol  $K_2 S_4 O_6$   
 5,635 mg = 0,0154 mMol  $K_2 S_6 O_6$

Gemessene Extinktion bei 320 m $\mu$  : 0,6198  
 bei 330 m $\mu$  : 0,2924

|               | Einwaage    | gefunden    | relativer Fehler |
|---------------|-------------|-------------|------------------|
| $K_2 S_4 O_6$ | 0,0133 mMol | 0,0146 mMol | + 10 %           |
| $K_2 S_6 O_6$ | 0,0154 mMol | 0,0151 mMol | - 2 %            |

Ein Vergleich der berechneten Konzentrationen mit den tatsächlichen Einwaagen zeigt, daß die Methode zur Bestimmung von Polythionatgemischen brauchbar ist. Die auftretenden Fehler sind zumindest zum Teil auf eine bereits eingetretene Zersetzung zurückzuführen.

### 34. Versuche zur IR-Spektroskopie von Polythionaten

#### 341. Allgemeines

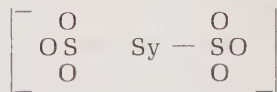
Bei der Anregung eines Molekülzustandes mit dem Energieinhalt  $E$  durch Wechselwirkung mit elektromagnetischer Strahlung wird Strahlung der Wellenzahl

$$\nu^*(\text{cm}^{-1}) = \frac{1}{\lambda(\text{cm})}$$

absorbiert, gemäß der Beziehung:

$$E = h \cdot \nu$$

Jede infrarotaktive Molekülarart hat nun ein charakteristisches, nur ihr allein zukommendes Absorptionsspektrum, so daß eine Identifizierung der Substanz auf Grund ihres Spektrums möglich sein muß. Es sollte nun versucht werden, ob die vier dargestellten Polythionate voneinander verschiedene Absorptionsspektren zeigen. Nach der allgemeinen Formel der Verbindungen  $Me_2 S_x O_6$ , unterscheiden sich diese nur in der Länge der Schwefelkette. Es ist nun, da keine wesentlich neuen Bindungen hinzukommen, von vorneherein nicht zu erwarten, daß diese Verbindungen unbedingt verschiedene Banden im Ultrarotbereich aufweisen.



### 342. IR-Spektroskopie von festen Kaliumpolythionaten

#### 3421. Beschreibung der Meßmethodik

Zur Aufnahme der Spektren wurde ein Perkin-Elmer Doppelstrahl-spektrophotometer, Modell 21, benutzt. Die Temperatur lag zwischen 17 und 23°C, die relative Luftfeuchte immer unter 40 %. Die Polythionate wurden in festem Zustand nach der üblichen Arbeitsmethodik mit Kaliumbromid verpreßt und die erhaltenen Tabletten vermessen. Der Vergleichsstrahl des Spektrometers ging durch Luft. Da die „Verdünnung“ mit Kaliumbromid nicht genau bestimmt werden kann, können die Spektren nicht quantitativ ausgewertet werden. Immerhin kann gesagt werden, daß die Extinktion der Polythionate gegenüber anderen Stoffen

sehr groß ist, da im Vergleich dazu mit sehr viel kleinerer Konzentration gearbeitet werden mußte, um ein vernünftiges Kurvenbild zu erhalten. Bei Spektren über einen Wellenlängenbereich von 2–15  $\mu$  fanden sich charakteristische Banden nur im Bereich von 7–11  $\mu$ .

### 3422. Messung von Reinstoffen

Von je fünf Ansätzen bei der Darstellung der Kaliumpolythionate wurden IR-Spektren im interessierenden Bereich von 7–11  $\mu$  aufgenommen. Die Banden wurden vermessen und der Mittelwert aus den fünf jeweils sehr gut übereinstimmenden Einzelmessungen angegeben. Durch die mehrmalige Aufnahme der Spektren verschiedener Ansätze und die sich dabei ergebende Gleichartigkeit ist einerseits sichergestellt, daß die Ansätze reproduzierbar sind und andererseits, daß nicht Banden durch auftretende Verunreinigungen vorgetäuscht werden. Eine Sicherung vor methodischen Fehlern bietet diese Reproduzierbarkeit natürlich nicht. Die Spektren von Kaliumtrithionat und Kaliumtetrathionat sind in Abbildung 18, die von Kaliumpentathionat und Kaliumhexathionat in Abbildung 19 angegeben. In den folgenden Tabellen sind die aus den jeweils fünf Einzelmessungen gewonnenen Mittelwerte für die Banden zusammengestellt.

| Kaliumtrithionat $K_2 S_3 O_6$ |                          |                  |
|--------------------------------|--------------------------|------------------|
| Wellenlänge [ $\mu$ ]          | Wellenzahl [ $cm^{-1}$ ] | Bande            |
| 8,060                          | 1240,7                   | Schulter         |
| 8,108                          | 1233,4                   | Bande mittel     |
| 8,184                          | 1221,9                   | Bande mittel     |
| 9,534                          | 1048,9                   | Bande sehr stark |
| 9,758                          | 1024,8                   | Bande stark      |
| 9,824                          | 1017,9                   | Bande mittel     |

| Kaliumtetrathionat $K_2 S_4 O_6$ |                          |                  |
|----------------------------------|--------------------------|------------------|
| Wellenlänge [ $\mu$ ]            | Wellenzahl [ $cm^{-1}$ ] | Bande            |
| 7,914                            | 1263,6                   | Bande schwach    |
| 7,970                            | 1254,7                   | Bande stark      |
| 8,070                            | 1239,2                   | Bande stark      |
| 8,178                            | 1222,8                   | Bande stark      |
| 8,290                            | 1206,3                   | Bande stark      |
| 8,366                            | 1195,3                   | Bande mittel     |
| 9,626                            | 1038,8                   | Bande sehr stark |
| 9,844                            | 1015,9                   | Bande sehr stark |

IR-Banden

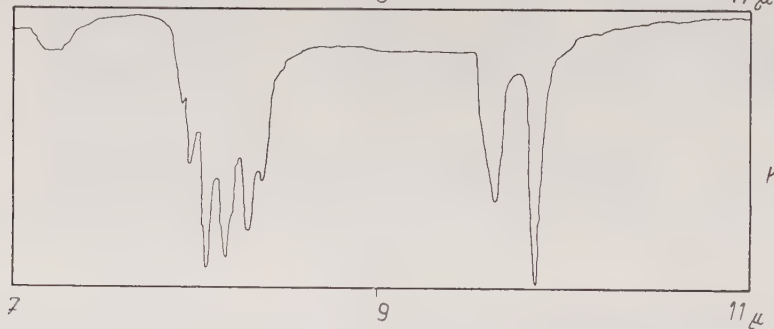
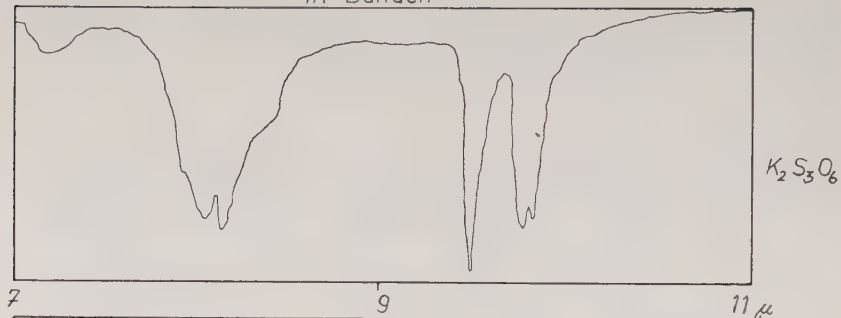


Abb. 18

IR-Banden

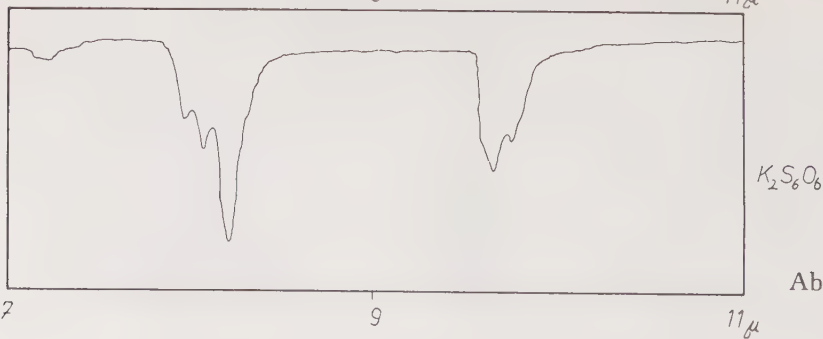
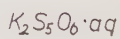
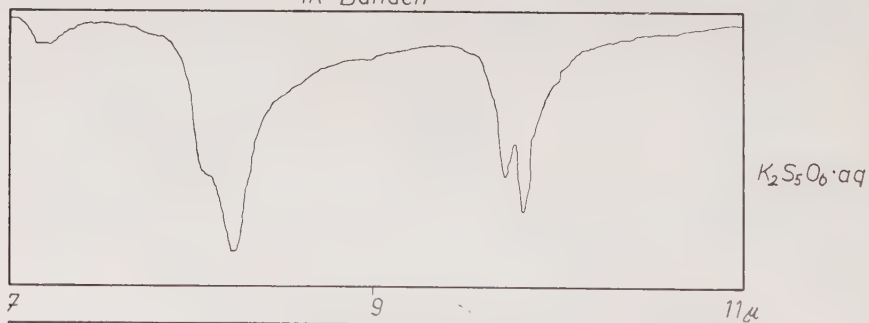


Abb. 19

| Kaliumpentathionat $K_2 S_5 O_6 \cdot 1 H_2 O$ |                          |              |
|------------------------------------------------|--------------------------|--------------|
| Wellenlänge [ $\mu$ ]                          | Wellenzahl [ $cm^{-1}$ ] | Bande        |
| 8,098                                          | 1234,9                   | Schulter     |
| 8,220                                          | 1216,6                   | Bande mittel |
| 9,696                                          | 1031,4                   | Bande mittel |
| 9,786                                          | 1021,9                   | Bande stark  |

| Kaliumhexathionat $K_2 S_6 O_6$ |                          |              |
|---------------------------------|--------------------------|--------------|
| Wellenlänge [ $\mu$ ]           | Wellenzahl [ $cm^{-1}$ ] | Bande        |
| 7,968                           | 1258,0                   | Bande mittel |
| 8,066                           | 1239,8                   | Bande mittel |
| 8,210                           | 1218,0                   | Bande stark  |
| 9,623                           | 1039,2                   | Bande stark  |
| 9,733                           | 1027,4                   | Bande mittel |

Wie aus den Angaben ersichtlich ist, kann auf Grund des IR-Spektrums ein festes Kaliumpolythionat einwandfrei identifiziert werden.

Im Jahre 1958 veröffentlichte, wie nachträglich bekannt wurde, P. I. ANTIKAINEN<sup>2)</sup> ein Spektrum von Natriumtetrathionat und findet dabei nur drei Banden bei einer Wellenzahl von 1034, 1052 und 1240  $cm^{-1}$ . Dies läßt auf ein besseres Auflösungsvermögen bei den eigenen Messungen schließen, obwohl Antikainen ein Einstrahl Perkin-Elmer Spektrometer Modell 12C benützte, das für solche Messungen geeigneter ist. Aus dem Kurvenverlauf des veröffentlichten Spektrums läßt sich ableiten, daß der Autor wahrscheinlich mit zu hoher Konzentration arbeitete.

#### 3423. Messungen an Polythionatgemischen

Es sollte nun versucht werden, ob sich auch Gemische von Kaliumpolythionaten durch das IR-Spektrum analysieren bzw. als solche erkennen lassen. Es wurden Mischungen je zweier Polythionate verwendet. Das Mischungsverhältnis war nicht definiert, im ungünstigsten Fall wurden nur etwa 5 % eines zweiten Polythionats zugesetzt. In den folgenden Tabellen finden sich die Zahlenwerte für die vermessenen Banden. Angaben über die Intensität wurden nicht gemacht, da diese natürlich vom Mischungsverhältnis abhängig ist.

| Kaliumtrithionat/Kaliumtetrathionat |                                 |       |
|-------------------------------------|---------------------------------|-------|
| Wellenlänge [ $\mu$ ]               | Wellenzahl [ $\text{cm}^{-1}$ ] | Bande |
| 7,90                                | 1265                            | Bande |
| 7,95                                | 1257                            | Bande |
| 8,05                                | 1242                            | Bande |
| 8,16                                | 1225                            | Bande |
| 8,28                                | 1207                            | Bande |
| 8,35                                | 1197                            | Bande |
| 9,92                                | 1050                            | Bande |
| 9,56                                | 1046                            | Bande |
| 9,61                                | 1040                            | Bande |
| 9,75                                | 1025                            | Bande |
| 9,83                                | 1017                            | Bande |

| Kaliumtrithionat/Kaliumpentathionat |                                 |          |
|-------------------------------------|---------------------------------|----------|
| Wellenlänge [ $\mu$ ]               | Wellenzahl [ $\text{cm}^{-1}$ ] | Bande    |
| 8,10                                | 1234                            | Bande    |
| 8,19                                | 1221                            | Bande    |
| 8,26                                | 1210                            | Schulter |
| 9,54                                | 1048                            | Bande    |
| 9,70                                | 1030                            | Schulter |
| 9,78                                | 1022                            | Bande    |
| 9,83                                | 1017                            | Schulter |

| Kaliumtrithionat/Kaliumhexathionat |                                 |          |
|------------------------------------|---------------------------------|----------|
| Wellenlänge [ $\mu$ ]              | Wellenzahl [ $\text{cm}^{-1}$ ] | Bande    |
| 8,06                               | 1240                            | Schulter |
| 8,10                               | 1234                            | Bande    |
| 8,19                               | 1221                            | Bande    |
| 9,53                               | 1049                            | Bande    |
| 9,64                               | 1037                            | Bande    |
| 9,75                               | 1025                            | Bande    |
| 9,82                               | 1018                            | Bande    |

| Kaliumtetrathionat/Kaliumpentathionat |                                 |          |
|---------------------------------------|---------------------------------|----------|
| Wellenlänge [ $\mu$ ]                 | Wellenzahl [ $\text{cm}^{-1}$ ] | Bande    |
| 7,90                                  | 1265                            | Schulter |
| 7,97                                  | 1254                            | Schulter |
| 8,07                                  | 1239                            | Bande    |
| 8,19                                  | 1221                            | Bande    |
| 8,28                                  | 1207                            | Schulter |
| 8,36                                  | 1196                            | Schulter |
| 9,62                                  | 1039                            | Schulter |
| 9,69                                  | 1031                            | Bande    |
| 9,79                                  | 1021                            | Bande    |
| 9,84                                  | 1016                            | Bande    |

| Kaliumtetrathionat/Kaliumhexathionat |                                 |          |
|--------------------------------------|---------------------------------|----------|
| Wellenlänge [ $\mu$ ]                | Wellenzahl [ $\text{cm}^{-1}$ ] | Bande    |
| 7,90                                 | 1265                            | Schulter |
| 7,96                                 | 1256                            | Bande    |
| 8,07                                 | 1239                            | Bande    |
| 8,19                                 | 1221                            | Bande    |
| 8,29                                 | 1206                            | Bande    |
| 8,36                                 | 1196                            | Bande    |
| 9,62                                 | 1039                            | Bande    |
| 9,73                                 | 1027                            | Bande    |
| 9,84                                 | 1016                            | Bande    |

| Kaliumpentathionat/Kaliumhexathionat |                                 |          |
|--------------------------------------|---------------------------------|----------|
| Wellenlänge [ $\mu$ ]                | Wellenzahl [ $\text{cm}^{-1}$ ] | Bande    |
| 7,98                                 | 1253                            | Bande    |
| 8,08                                 | 1238                            | Bande    |
| 8,22                                 | 1217                            | Bande    |
| 9,54                                 | 1048                            | Schulter |
| 9,66                                 | 1035                            | Bande    |
| 9,79                                 | 1021                            | Bande    |

Die Befunde zeigen, daß Gemische von Polythionaten durch das IR-Spektrum im Bereich von 7–11 $\mu$  qualitativ als solche zu identifizieren sind. Manche Mischspektren sind nur durch Vergleich mit Reinspektren einwandfrei zu-

### IR-Banden von Polythionaten

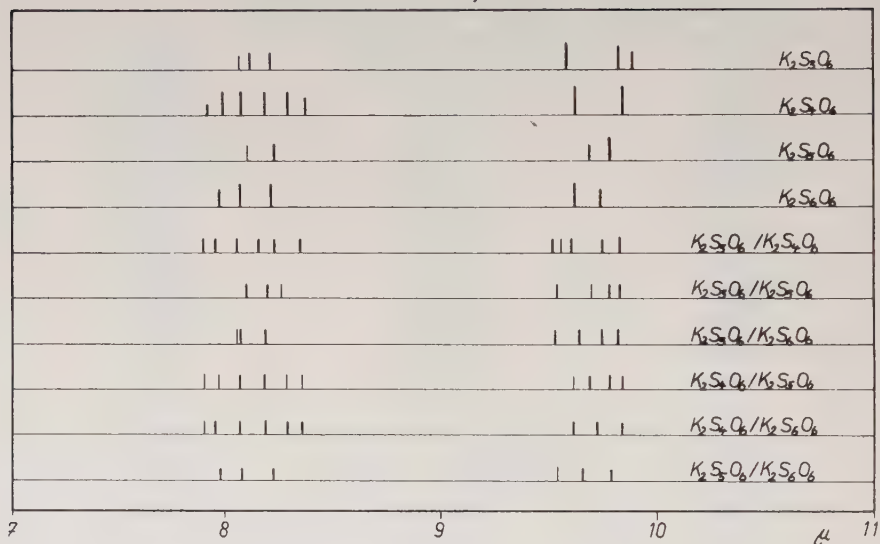


Abb. 20

zuordnen. Schon geringe Verunreinigungen durch andere Polythionate verändern das Spektrum des Reinstoffes in charakteristischer Weise. In Abbildung 20 sind, um die Übersicht zu erleichtern, noch einmal die IR-Banden für die reinen Polythionate und die Mischungen zusammengestellt.

### 343. IR-Spektrographie wäßriger Polythionatlösungen

## 3431. Allgemeines zur IR-Spektrographie wäßriger Lösungen.

Nach F. A. MILLER<sup>54)</sup> haben viele anorganische Verbindungen in wäßriger Lösung charakteristische Absorptionsbanden zwischen 900 und 1400 cm<sup>-1</sup>, einem Bereich, in dem Wasser keine nennenswerten Banden zeigt und die Messung stören könnte. Es kann nun prinzipiell erwartet werden, daß einige der bei den Polythionaten im festen Zustand gefundenen Banden, die ja in dem günstigen, vom Wasser nicht überdeckten Bereich liegen, auch in der Lösung in Erscheinung treten. Die Schwierigkeit bei der Aufnahme von IR-Spektren in wäßriger Lösung liegt in der Auffindung eines geeigneten Küvettenmaterials. Es darf einerseits von Wasser nicht angegriffen werden, muß aber andererseits in dem verwendeten Wellenlängenbereich gut ultrarotdurchlässig sein. Die Forderung der Wasserbeständigkeit wird kaum von anorganischen Materialien erfüllt, während organische Materialien meist störende Banden zeigen. C. DUVAL<sup>19)</sup> benützte zu diesem Zweck in seinen Küvetten Fenster aus Thalliumhalogeniden. E. KAILA und B. C. FOGELBERG<sup>41)</sup> verwendeten Teflonküvetten. T. ROBINSO<sup>68)</sup> und P. I. ANTIKAINEN<sup>2)</sup> veröffentlichten, wohl unabhängig voneinander, in zwei aufeinanderfolgenden Arbeiten in zwei verschiedenen

Zeitschriften, daß sie Polyäthylen als Fenstermaterial verwendeten. Für die eigenen Versuche wurden solche Polyäthylenküvetten aus 0,03 mm dicken Folien zwischen Natriumchlorid verpreßt, verwendet. Zur Messung wird dann nur ein Tropfen der zu untersuchenden Lösung verbraucht. Nach dem Verpressen zwischen den Natriumchloridblöcken befindet sich zwischen den Folien nur mehr ein Kapillarfilm. Das Spektrum einer solchen Polyäthylenküvette mit reinem Wasser zwischen Natriumchlorid, gemessen wurde wieder mit einem Perkin-Elmer Doppelstrahl-Spektrophotometer Modell 21, ist in Abb. 21 gezeigt. Es treten in dem verwendeten Wellenlängenbereich keine stärkeren besonders störenden Banden auf. Um nun auch die kleineren Abweichungen zu eliminieren, wurde versucht, ob durch Verwendung einer zweiten, gleichartigen Küvette im Vergleichsstrahlengang ein linearer Kurvenverlauf zu erzielen ist. Dies war wie in Abbildung 21 Kurve a zeigt, nicht der Fall. Die sehr starken regelmäßigen Schwankungen beruhen wahrscheinlich auf Interferenzen infolge geringster Schichtdickenunterschiede der Folien. Um dies eindeutig zu beweisen, wurden die Küvetten im Analysen- und Vergleichsstrahlengang vertauscht. Die erhaltene Kurve b in der gleichen Abbildung zeigt einen an Kurve a gespiegelten Verlauf, was zu erwarten war. Es können also nicht durch eine „gleichartige“ Küvette im Vergleichsstrahlengang noch Unregelmäßigkeiten eliminiert werden, da es sehr schwer fallen dürfte, die Schichtdicken absolut gleich zu halten.

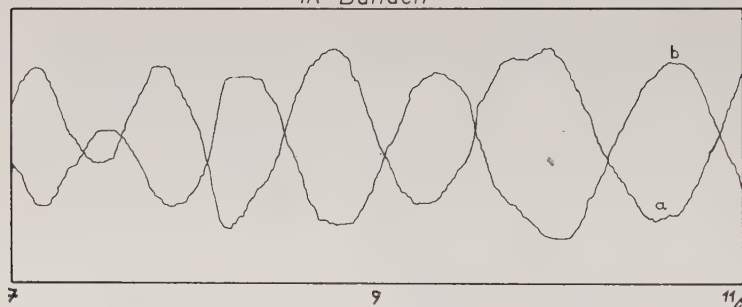
#### 3432. Aufnahme der IR-Spektren wäßriger Polythionatlösungen

Nach der oben beschriebenen Arbeitsmethodik wurden die Spektren einmolarer wäßriger Kaliumpolythionatlösungen in Polyäthylenbeuteln, die zwischen Kochsalzblöcken verpreßt wurden, aufgenommen. Der Vergleichsstrahlengang war aus oben erwähnten Gründen nicht kompensiert und ging durch Luft. Die erhaltenen Spektren sind in den Abbildungen 22 und 23 gezeigt. Es zeigt sich, daß die je zwei Scharen von Banden um  $8\mu$  und um  $10\mu$  bei den festen Polythionaten, zu je einer Bande im selben Bereich zusammenfallen. Die Bande im kurzwelligen Bereich ist dabei zu unausgeprägt und verschmiert, um zur Charakterisierung der Verbindungen herangezogen werden zu können. In folgender Tabelle sind die vermessenen Banden angegeben, wobei die Werte für die kürzer welligen Banden nur Richtwerte sind, da sie nicht exakt vermessen werden können.

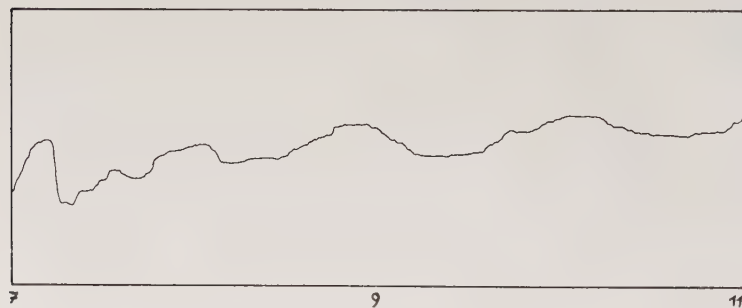
##### Einmolare Lösung von Polythionat in Wasser

|                    |            |            |
|--------------------|------------|------------|
| Kaliumtrithionat   | 8,12 $\mu$ | 9,84 $\mu$ |
| Kaliumtetrathionat | 8,20 $\mu$ | 9,82 $\mu$ |
| Kaliumpentathionat | 8,16 $\mu$ | 9,78 $\mu$ |
| Kaliumhexathionat  | 8,16 $\mu$ | 9,77 $\mu$ |

# IR-Banden



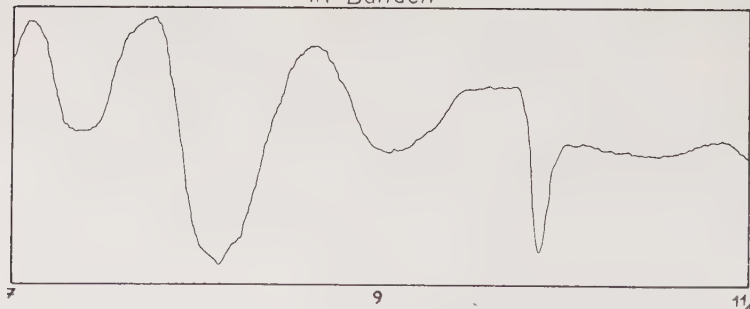
Polyäthylen  
+ Wasser  
komp.



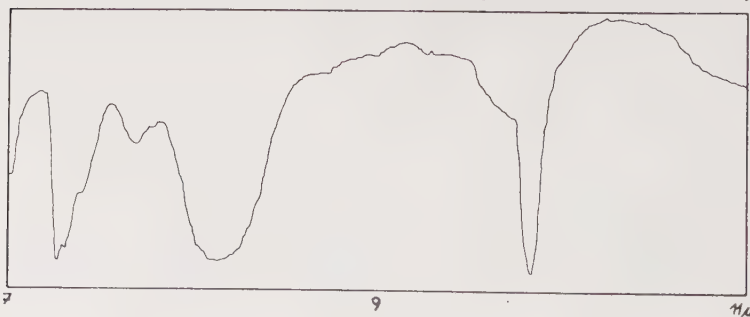
Polyäthylen

Abb. 21

# IR-Banden



$K_2S_3O_6$



$K_2S_4O_6$

Abb. 22

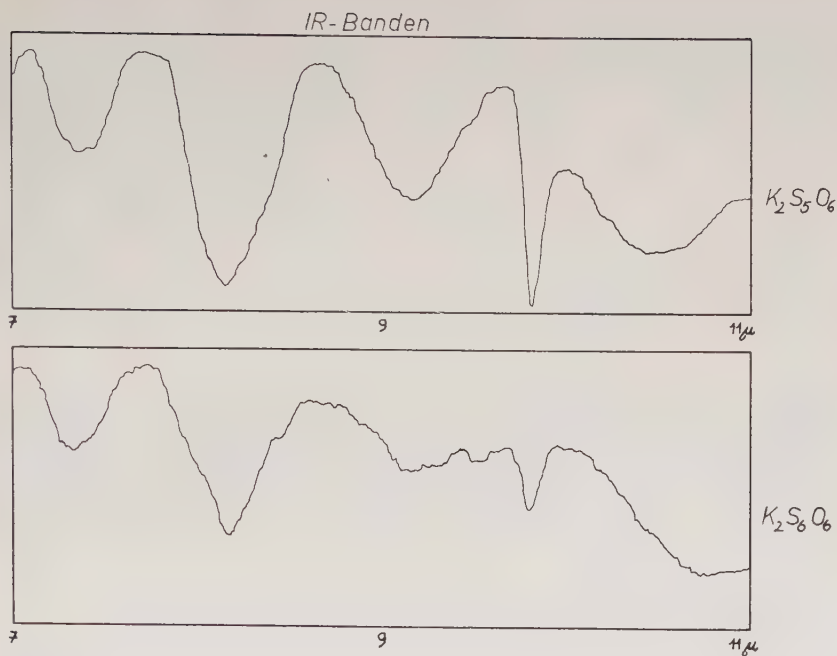


Abb. 23

Durch Änderung der Vorschubgeschwindigkeit und dadurch verbundene Dehnung des Abszissenmaßstabes bei Aufnahme der Spektren sollte erreicht werden, daß die langwelligere, stärker ausgeprägte Bande sehr genau festgelegt wird. Bei der Aufnahme dieser Spektren, ebenfalls einmolarer Lösungen in Wasser, entsprachen dann 50 cm auf dem Spektrogramm einer Wellenlänge von 1  $\mu$ . Es wurden folgende Banden im Bereich von 9,5 bis 10  $\mu$  gemessen:

Einmolare wäßrige Lösungen von Polythionaten

|                    | Wellenlänge [ $\mu$ ] | Wellenzahl [ $cm^{-1}$ ] |
|--------------------|-----------------------|--------------------------|
| Kaliumtrithionat   | 9,842                 | 1016                     |
| Kaliumtetrathionat | 9,822                 | 1018                     |
| Kaliumpentathionat | 9,785                 | 1022                     |
| Kaliumhexathionat  | 9,766                 | 1024                     |

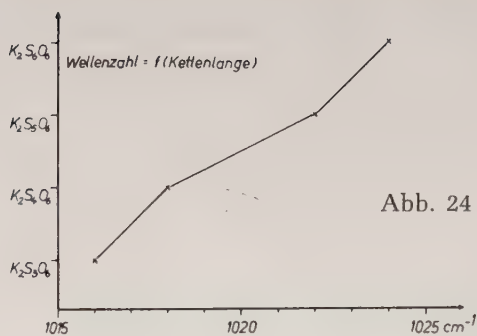


Abb. 24

Die Spektren sind praktisch ohne Fehler reproduzierbar. Es zeigt sich bei der besser ausgeprägten längerwelligen Bande eine eindeutige Verschiebung zur kleineren Wellenlänge mit wachsender Schwefelkettenlänge der Polythionate. (Abb. 24)

Wie gezeigt wurde, kann auf Grund des IR-Spektrums ein Polythionat in wässriger Lösung einwandfrei charakterisiert werden. Versuche, mehrere Polythionate in Mischungen als solche zu erkennen, mißlingen, da die sehr nahe beieinander liegenden Banden nicht mehr aufgelöst werden. Mit einem IR-Spektrophotometer größeren Auflösungsvermögens wäre hier sicher noch etwas weiterzukommen.

### 35. Versuche zur Charakterisierung von Polythionaten durch Messung der Dielektrizitätskonstanten

#### 351. Allgemeines zur DK-Messung

DK-Messungen eignen sich hauptsächlich zur Untersuchung polarer Verbindungen. In einem Gleichspannungsfeld findet eine Dipolorientierung der polaren Moleküle statt. An dieser Vorstellung der Dipolorientierung kann man auch bei Übergang auf ein Wechselfeld niedriger Frequenz festhalten. Die Dipole pendeln dann um ihre Schwerpunkte phasenrichtig mit dem Feldwechsel. Nach diesem Bild bleibt die Dielektrizitätskonstante, die als Proportionalitätsfaktor  $\epsilon$  in der Gleichung:

$$C_M = \epsilon \cdot C_0$$

$C_M$  = Kapazität des materiefüllten  
Kondensators

$C_0$  = Kapazität des materiefreien  
Kondensators (Vakuumkapazität)

definiert wird, bei niederen Frequenzen konstant (quasistatische DK) und gleicht dem Wert, den man bei Gleichspannung erhält (statische DK). Beim Anstieg von  $\tan \delta$  (dielektrischer Verlust) mit größeren Frequenzen, fällt der Wert der DK ab und wird bei sehr hohen Frequenzen erneut konstant (quasioptische DK), wobei

$$\epsilon_{\infty} = n^2$$

$n$  = Brechungsindex

Als Verhältnis zweier Kapazitäten ist die Dielektrizitätskonstante eine dimensionslose Zahl. DK-Meßgeräte sind demnach reine Kapazitätsmeßgeräte. Wie der Brechungsindex als Stoffkonstante, mit dem die statische und quasistatische DK durch die Gleichung von L. ONSAGER<sup>63)</sup> verbunden ist:

$$2e = \frac{4\pi N}{9kT} (n^2 + 2)^2 \cdot m^2$$

N = Loschmidtsche Zahl  
e = DK  
k = Boltzmann Konstante  
T = absolute Temperatur  
n = Brechungsindex  
m = molek. Moment

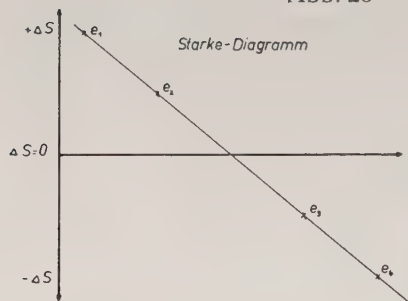
als analytische Kennzahl verwendet werden kann, ist dies mit der Dielektrizitätskonstanten möglich. Es ist also prinzipiell möglich, die DK als unspezifische Meßgröße auch für Mehrstoffsysteme zu verwenden, wobei dies gegenüber dem Brechungsindex den Vorteil hat, auch bei nicht lichtdurchlässigen Stoffen gemessen werden zu können.

### 352. Meßmethodik bei Pulvern

Während die DK-Messung von Flüssigkeiten oder Platten relativ einfach ist, da es nicht schwerfällt, einen Meßkondensator geeigneter Bauart ganz mit dem zu messenden Stoff zu erfüllen, liegt bei Pulvern nie ein Füllfaktor von 1 (= 100 %) vor, so daß bei der Messung immer nur ein Pulver-Luft-Gemisch erfaßt wird. Zur genaueren Messung steht die Tablettierung zur Verfügung. Es wird dabei das Pulver unter entsprechend hohem Druck in einen Festkörper mit einem Füllfaktor von 0,98 bis 1,00 verwandelt<sup>6, 3)</sup>. Bei vielen Substanzen treten dabei strukturelle Umlagerungen auf, so daß hier die Tablettierung grundsätzlich versagt. Als „Pulvermethode“ wird eine Meßmethode bezeichnet, in der die wahre DK eines Festkörpers aus der DK eines Pulver-Luft-Gemisches unter Zugrundelegung einer geeigneten Mischungsformel berechnet wird. Bei einer von D. A. G. BRUGGEMANN<sup>13)</sup> modifizierten Form der Wienerschen Formel, die, da sie eine Gleichung dritten Grades ist, drei Lösungen für die gesuchte DK zuläßt, konnte F. OEHME<sup>62)</sup> nachweisen, daß der gesuchte Wert eindeutig daraus bestimmt werden kann, da er immer der größten positiven Wurzel der Gleichung zugeordnet werden kann. Oehme entwickelte an Hand zahlreicher Messungen auch ein Nomogramm, das bei bekanntem Füllfaktor aus der gemessenen DK auf die gesuchte DK ohne großen rechnerischen Aufwand zu schließen gestattet.

Eine genauere Bestimmung gestatten nun noch die beiden Immersionsmethoden nach W. SCHMIDT<sup>71)</sup> oder H. STARKE<sup>74)</sup>. Sie beruhen auf dem Aufsuchen einer mit dem Pulver nicht reagierenden, DK-gleichen, Immersionsflüssigkeit. Die Verfahren unterscheiden sich im wesentlichen nur in der Auswertung. Es soll hier die bei den vorliegenden Messungen

Abb. 25



bettungsflüssigkeit die gleiche DK wie das Pulver, so wird  $\Delta S = 0$ . Es ist dabei nun nicht unbedingt nötig, eine Flüssigkeit in der  $\Delta S = 0$  zu verwenden, da bei Pulvern mit einer  $DK < 10$  die Auswertungskurve praktisch eine Gerade ist und durch einige Meßpunkte so genau festgelegt wird, daß der Schnittpunkt mit  $\Delta S = 0$  ohne Schwierigkeiten bestimmt werden kann.

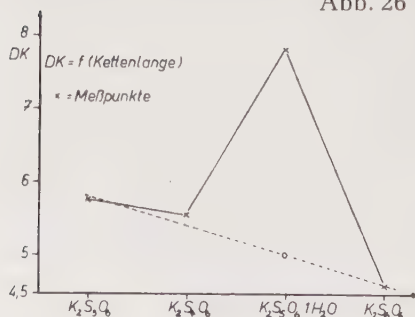
### 353. Messung der Dielektrizitätskonstanten von Polythionaten

#### 3531. Meßergebnisse

Es wurde die beschriebene Immersionsmethode nach Starke verwendet. Als Immersionssystem dienten Mischungen von Cyclohexan und Azeton. Die Messungen erfolgten mit einem Dekameter Type DK 03 unter Verwendung der Meßzelle MPI 4T (beide WTW, Weilheim). Die angegebenen DK-Werte wurden bei 20°C und einer Meßfrequenz von 1,8 MHz ermittelt. Sie wurden aus Immersionsdiagrammen mit mindestens vier Meßpunkten entnommen. Es ergaben sich folgende DK-Werte:

|           | $K_2 S_3 O_6$    | $K_2 S_4 O_6$    | $K_2 S_5 O_6 \cdot 1 H_2 O$ | $K_2 S_6 O_6$ |
|-----------|------------------|------------------|-----------------------------|---------------|
| DK (20°C) | 5,7 <sub>5</sub> | 5,5 <sub>5</sub> | 7,8                         | 4,6           |

Abb. 26



In der folgenden Abbildung ist die DK als Funktion der Kettenlänge aufgetragen, sie fällt mit wachsender Schwefelkettenlänge. Das Kaliumpentathionat fügt sich nicht in die Stetigkeit ein.

Die Meßergebnisse zeigen, daß es möglich ist, durch DK-Messungen zu entscheiden, welches Polythionat vorliegt. Die Verwendung der Dielektrizitätskon-

stanten ist aber bei Polythionaten nicht eindeutig als Abgrenzung gegenüber anderen Salzen, da die Werte in der für Salze üblichen Größenordnung liegen.

### 3532. Diskussion des besonderen Meßergebnisses der DK bei $K_2 S_5 O_6 \cdot 1 H_2 O$

Die DK von Pentathionat ist ungewöhnlich hoch, Kaliumpentathionat ist das einzige in der Reihe der Kaliumpolythionate mit Kristallwasser kristallisierende Salz. Üblicherweise eingebautes Wasser bewirkt aber eine merkbare DK-Abnahme<sup>30, 45)</sup>, es wird so fest in das Kristallgitter eingebaut, daß die Wasserdipole als „eingefroren“ zu betrachten sind. Für derart gebundenes Wasser kann praktisch der DK-Wert von Eis mit 3,2 eingesetzt werden, während Wasser eine DK von 80,3 (20°C) besitzt. Nach Messungen von C. K. CHENG<sup>17)</sup> wird diese Theorie der DK-Abnahme bestätigt, so findet er z. B.

| Substanz               | DK bei 20°C |
|------------------------|-------------|
| $CuSO_4 \cdot 1 H_2 O$ | 7,00        |
| $\cdot 5 H_2 O$        | 6,46        |
| $ZnSO_4 \cdot 1 H_2 O$ | 8,25        |
| $\cdot 7 H_2 O$        | 6,20        |

Nach Interpolation aus der in Abb. 26 angegebenen Meßreihe müßte der DK-Wert für  $K_2 S_5 O_6$  ohne Kristallwasser etwa bei 5 liegen. Durch echtes, unbewegliches Kristallwasser sollte dieser Wert noch verringert werden. Die abnorm hohe DK von 7,8 läßt darauf schließen, daß das Wasser nicht als echtes Hydratwasser vorliegt, sondern daß die Wassermoleküle noch eine erhebliche Eigenbeweglichkeit besitzen. (Protonenbrückenbindung?) Die hohe DK auf aus der Reihe fallende Strukturverhältnisse schon des wasserfreien Moleküls zurückzuführen, verbieten die bei der IR-Spektrographie der gelösten Salze gemessenen Banden (siehe Abschnitt 3432). Sie zeigen einen stetigen Gang, auch für das Pentathionat. Die Salze bei der IR-Messung in Lösung liegen alle hydratisiert vor, so daß hier gleiche Verhältnisse herrschen. Nach H. W. KOHLSCHÜTTER<sup>45)</sup> zeigt die Ableitung  $de/dt$  ( $t = \text{Temperatur}$ ) bei Hydraten mit fest gebundenem Wasser und bei echten Hydroxyden einen negativen Temperaturkoeffizienten. Durch Messung der DK und auch der dielektrischen Verluste bei verschiedenen Frequenzen und verschiedenen Temperaturen könnte hier noch versucht werden, über die Natur des Kristallwassers näheren Aufschluß zu erhalten.

### 36. Versuche zur Charakterisierung von Polythionaten mittels Polarographie

#### 361. Allgemeines zur Polarographie von Polythionaten

Im Jahre 1950 veröffentlichte W. FURNESS<sup>27)</sup> eine Arbeit, in der er zeigte, daß Trithionat polarographisch bestimmt werden kann, 1952 weitete er diese Methode<sup>28)</sup> auf Tetra- und Pentathionat aus. Allerdings

gelang nicht die Bestimmung von Tetra- und Pentathionat nebeneinander. Frühere Arbeiten von T. MURAYAMA<sup>56)</sup> beschrieben die Polarographie von Polythionaten in Kaliumchlorid- und Bariumchloridlösung. Eine systematische Untersuchung von R. S. SUBRAHMANYA<sup>70)</sup> beschreibt die Polarographie von Polythionaten in Kaliumjodid- und Kaliumchloridlösungen sowie in Salzsäure bei variablen Zusätzen von Aethanol und verschiedenen Puffersubstanzen. Es gelang die Trennung von Tetra- und Pentathionat in einer Lösung von 50 % Aethanol und 50 % 2n HCl. In diesem Medium ist aber Trithionat nicht bestimmbar. In Europa wird am chemischen Institut der Universität Ferrara über die Polarographie von Polythionaten gearbeitet<sup>9, 15)</sup>. Als Grundlektrolyt wird von CAVALLARO eine Lösung von 0,5 % Seignettesalz, 0,1n Bariumchlorid und 0,01 % Gelatine vorgeschlagen. Eine Trennung von Tetra- und Pentathionat gelang ebenfalls nicht, außer auf dem Umweg der Reduktion von Penta- in Hexathionat (Elektrolyse) und anschließender Bestimmung von Hexathionat. Als Halbwellenpotentiale gibt Cavallaro

- 1,21 V für  $S_3 O_6^{--}$  –
- 0,15 bis 0,14 V für  $S_4 O_6^{--}$  –
- 0,27 V für  $S_5 O_6^{--}$  –
- 0,66 V für  $S_6 O_6^{--}$  –

an. Der Potentialunterschied von nur 120 mV zwischen Tetra- und Pentathionat läßt es von vornherein als aussichtslos erscheinen, mit Hilfe der klassischen Polarographie, die Stufen unter 200 mV nicht mehr aufzulösen gestattet, weiterzukommen. Es sollte daher in vorliegender Arbeit versucht werden, andere polarographische Verfahren auf die Analyse von Polythionaten anzuwenden. Der Gleichung von K. F. LUFT<sup>51)</sup> ist zu entnehmen, daß eine Verringerung der Trägheit des Registrierinstruments (siehe Abschnitt A) ein größeres Auflösungsvermögen zur Folge hat. Es bieten sich zwei Verfahren, die beide einen Oszillographen und demnach den fast trägheitslosen Elektronenstrahl als Registrierinstrument benützen, an, die Wechselstrompolarographie und die reine „Elektronenstrahlpolarographie“.

### 362. Versuche zur Wechselstrompolarographie

#### 3621. Beschreibung des Prinzips

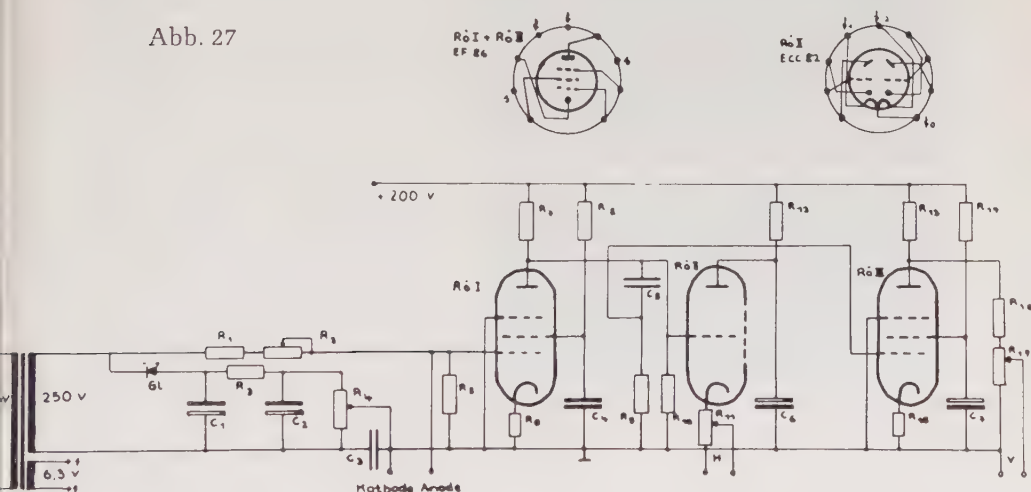
Nach J. HEYROVSKY<sup>27)</sup> bietet die Polarographie mit Wechselstrom erhebliche Vorteile gegenüber der klassischen Polarographie. Neben der wesentlich schnelleren Registriergeschwindigkeit auf dem Braunschen Rohr liegt ein großer Vorteil in der gleichzeitigen Beobachtung kathodischer und anodischer Stufen. Der Grundgedanke ist, daß an eine normale polarographische Zelle mit Quecksilbertropfkathode eine sinusförmige Wechselspannung von ca. 2 V eff. angelegt wird. Durch das Auftreten von Oxydations- und Reduktionspotentialen wird bei Vorhandensein polarographisch wirksamer Stoffe die reine Sinuskurve auf

dem Oszillographenbildschirm Verzerrungen zeigen, die bei Eichung qualitativ und quantitativ ausgewertet werden können. Eine Verbesserung in bezug auf leichtere Auswertbarkeit des Kurvenbildes sieht nicht vor, die Sinuskurve auf dem Bildschirm durch Anlegen der Ablenkspannung an den Vertikalverstärker und Verwendung der internen Zeitablenkung zu schreiben, sondern auf den Horizontalverstärker die Effektivspannung anzulegen und auf den Vertikalverstärker deren Ableitung (gewonnen durch R, C Glied). Es resultiert so bei polarographisch leerer Lösung eine geschlossene Kurve (Kreis, Ellipse), die bei Vorhandensein polarographisch wirksamer Stoffe „peaks“ zeigt. Die Höhe dieser „peaks“ ist quantitativ auszuwerten, deren Lage ist für das Potential charakteristisch.

### 3622. Beschreibung der Versuchsanordnung

Es wurde das in Abbildung 27 im Schaltbild gezeigte Vorsatzgerät gebaut. Die über den Gleichrichter Gl gewonnene Gleichspannung wird in der Kette  $C_1, R_3, C_2$  gesiebt und der durch  $R_1$  und  $R_2$  geregelten

Abb. 27



Wechselspannung überlagert. Es resultiert daraus eine Vorspannung der Tropfkathode. Aus von K. PHILBERT und G. M. SCHWAB<sup>66)</sup> angegebenen Gründen (Nichtlineare Verzerrungen durch R, C Glieder bei höheren Frequenzen), wurde die Frequenz der Wechselspannung zu 50 bis 100 Hertz gewählt (Sinusgenerator). Da die Eingangsempfindlichkeit des verwendeten Oszillographen (Philips GM 5654) nicht ausreichte, wurde sowohl für die Vertikalablenkung als für die Horizontalablenkung durch zwei EF 86 vorverstärkt. Der Eingang für den Horizontalverstärker war niederohmig, es mußte daher nach der Vorverstärkung durch ein System einer Röhre ECC 82 (Röhre II im Schaltbild) als Impedanzwandler ausgekoppelt

werden. Durch den Kondensator  $C_5$  und Widerstand  $R_9$  wurde die Ableitung für die Vertikalverstärkung gewonnen. Die Frequenz der Quecksilbertropfkathode betrug ca. 0.1 Hertz. Die Schirmbilder wurden mit einer Kamera  $6 \times 9$  cm mit einer Brennweite von 10,5 cm, Doppelanastigmat, bei doppeltem Auszug aus einer Entfernung von 21 cm bei einer Belichtungszeit von  $\frac{1}{5}$  sec., Blende 4,5, auf Royal X Pan Film aufgenommen. Das Schirmbild hatte mittlere Helligkeit.

### 3623. Beschreibung der Ergebnisse bei der oszillographischen Polarographie von Polythionaten

Als vorteilhaft erwies sich 1n Schwefelsäure als Grundlektrolyt. Es zeigten sich bei allen vier Polythionaten je zwei kathodische Potentiale und kein anodisches Potential.

Abb. 28

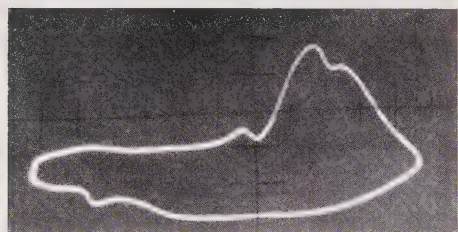
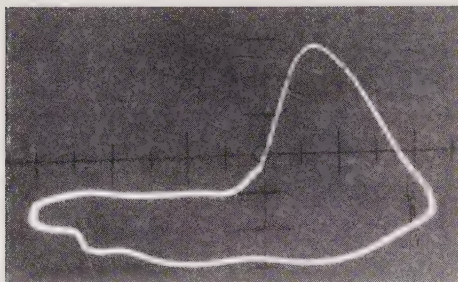


Abb. 29

Die besten Kurvenbilder wurden im Konzentrationsbereich zwischen  $10^{-3}$  und  $10^{-5}$ m bei Trithionat und Tetrathionat bzw.  $10^{-4}$  und  $10^{-6}$ m bei Pentathionat und Hexathionat erhalten. Eine Konzentrationsabhängigkeit der Einschnitte wurde beobachtet. Ein Polarogramm von reiner 1n Schwefelsäure zeigt Abb. 28, ein charakteristisches Polarogramm einer Lösung von Polythionat in Schwefelsäure Abb. 29.

Wie zu erwarten war<sup>37)</sup>, zeigten sich zwar Potentiale für die einzelnen Salze, Gemische auf diese Art zu analysieren, gelang jedoch nicht, da die Potentiale zu nahe beisammen lagen und die Auflösung nicht groß genug

### 363. Versuche zur Elektronenstrahlpolarographie von Polythionaten

#### 3631. Beschreibung des Prinzips

Die Elektronenstrahlpolarographie ähnelt der klassischen Polarographie mit der Quecksilbertropfkathode. Die gesamte Potentialänderung, die sonst mehrere Minuten dauert, wird während der Lebensdauer eines einzigen Tropfens vorgenommen. Das sich ändernde Potential („Sweep“) wird über einen Widerstand an die Zelle gelegt. Die Potentialdifferenz an der Zelle wird nach Verstärkung an die Horizontalplatten einer Kathodenstrahl-

röhre gelegt. Die am Vorwiderstand auftretende Spannung ist proportional dem in der Zelle fließenden Strom und wird an die Vertikalplatten gelegt. Vom Leuchtfleck wird so die gewohnte polarographische Kurve geschrieben. Ähnlich wie bei der Wechselstrompolarographie kann die Spannung auch differenziert werden. Diese „derivative“ Messung bringt ein erhöhtes Auflösungsvermögen.

### 3632. Beschreibung des verwendeten Geräts

Es wurde ein Kathodenstrahlpolarograph K 1000 der Southern Instruments Computer Division verwendet. Die Potentialänderung beträgt 0,3 V/sec. Das Startpotential ist von +0,5 bis -2 V wählbar. Geschrieben wird über einen Bereich von 0,5 V. Die Empfindlichkeit in bezug auf die Stromstärke wird durch Änderung des Zellenvorwiderstandes geregelt. Ein Differenzierkreis erlaubt die Darstellung der Ableitung, nach Angaben der Hersteller ist dann eine Trennschärfe von 40 mV gegeben. Die Tropfzeit der Kapillare beträgt ca. 7 sec., die Synchronisation mit dem Tropfen erfolgt automatisch. Die polarographische Welle dieses Geräts unterscheidet sich von der Kurve eines üblichen Polarogramms dadurch, daß der Strom zu einer Spitze („Peak“) ansteigt, bevor er exponentiell auf einen konstanten Wert fällt. Die Höhe der Spitze ist der Konzentration proportional.

### 3633. Ergebnisse bei der Elektronenstrahlpolarographie von Polythionaten

#### 36331. Messung an Einzelstoffen

Kaliumpolythionate wurden in verschiedenen Konzentrationen in 1n Schwefelsäure direkt und derivativ mit dem Elektronenstrahlpolarographen K 1000 polarographiert. Die erhaltenen Ergebnisse sind in den folgenden Tabellen zusammengestellt.

Kaliumtrithionat

| Konzentration<br>Mol/l | Direkte Messung |      |         |      | Derivative Messung |      |         |       |
|------------------------|-----------------|------|---------|------|--------------------|------|---------|-------|
|                        | Peak I          |      | Peak II |      | Peak I             |      | Peak II |       |
|                        | mV              | µA   | mV      | µA   | mV                 | µA   | mV      | µA    |
| 5. 10 <sup>-6</sup>    | —               | —    | —       | —    | —                  | —    | —       | —     |
| 10 <sup>-5</sup>       | -90             | 6,0  | -150    | 3,75 | -95                | 0,5  | -152    | 0,3   |
| 3. 10 <sup>-5</sup>    | -85             | 10,0 | -152    | 5,75 | -95                | 0,55 | -155    | 0,4   |
| 5. 10 <sup>-5</sup>    | -85             | 11,0 | -145    | 6,75 | -90                | 0,60 | -155    | 0,425 |
| 10 <sup>-4</sup>       | -82             | 11,5 | -145    | 7,5  | -90                | 0,65 | -145    | 0,450 |
| 3. 10 <sup>-4</sup>    | -82             | 12,8 | -140    | 8,5  | -90                | 0,70 | -150    | 0,450 |
| 5. 10 <sup>-4</sup>    | -82             | 12,8 | -140    | 8,5  | -95                | 0,70 | -145    | 0,40  |
| 10 <sup>-3</sup>       | -80             | 10,8 | -140    | 7,5  | -85                | 0,65 | -145    | 0,35  |

### Kaliumtetrathionat

| Konzentration<br>Mol/l | Direkte Messung |     |         |      | Derivative Messung |        |         |        |
|------------------------|-----------------|-----|---------|------|--------------------|--------|---------|--------|
|                        | Peak I          |     | Peak II |      | Peak I             |        | Peak II |        |
|                        | mV              | μA  | mV      | μA   | mV                 | μA     | mV      | μA     |
| $10^{-5}$              | -175            | 0,7 |         |      | -175               | 0,0060 | -200    | 0,0035 |
| $5 \cdot 10^{-5}$      | -185            | 0,8 |         |      | -180               | 0,024  | -210    | 0,0060 |
| $9 \cdot 10^{-5}$      | -175            | 0,9 |         |      | -185               | 0,030  | -210    | 0,012  |
| $10^{-4}$              | -178            | 1,0 |         |      | -175               | 0,025  | -215    | 0,087  |
| $3 \cdot 10^{-4}$      | -175            | 1,2 |         |      | -182               | 0,054  | -220    | 0,028  |
| $5 \cdot 10^{-4}$      | -175            | 1,7 | -205    | 1,25 | -175               | 0,096  | -210    | 0,042  |
| $8 \cdot 10^{-4}$      | -175            | 2,7 | -205    | 1,7  | -175               | 0,21   | -210    | 0,080  |
| $10^{-3}$              | -170            | 2,8 | -200    | 1,7  | -175               | 0,2    | -210    | 0,080  |
| $3 \cdot 10^{-3}$      | -160            | 10  | -190    | 2,5  | -150               | 0,4    | -180    | 0,075  |

### Kaliumpentathionat

| Konzentration<br>Mol/l | Direkte Messung |       |         |       | Derivative Messung |       |         |       |
|------------------------|-----------------|-------|---------|-------|--------------------|-------|---------|-------|
|                        | Peak I          |       | Peak II |       | Peak I             |       | Peak II |       |
|                        | mV              | μA    | mV      | μA    | mV                 | μA    | mV      | μA    |
| $3 \cdot 10^{-6}$      | —               | —     | —       | —     | -240               | 0,01  | -180    | 0,008 |
| $10^{-5}$              | -238            | 0,135 | -180    | 1,125 | -230               | 0,028 | -170    | 0,012 |
| $2 \cdot 10^{-5}$      | -225            | 0,275 | -165    | 1,200 | -220               | 0,028 | -155    | 0,012 |
| $5 \cdot 10^{-5}$      | -230            | 0,44  | -170    | 1,200 | -210               | 0,04  | -150    | 0,014 |
| $10^{-4}$              | -220            | 0,44  | -140    | 1,100 | -205               | 0,06  | -140    | 0,016 |
| $5 \cdot 10^{-4}$      | -220            | 0,42  | -140    | 0,800 | -205               | 0,03  | -140    | 0,010 |

### Kaliumhexathionat

| Konzentration<br>Mol/l | Direkte Messung |      |         |      | Derivative Messung |      |         |      |
|------------------------|-----------------|------|---------|------|--------------------|------|---------|------|
|                        | Peak I          |      | Peak II |      | Peak I             |      | Peak II |      |
|                        | mV              | μA   | mV      | μA   | mV                 | μA   | mV      | μA   |
| $10^{-6}$              | -205            | 0,4  | -640    | 0,3  | -220               | 0,04 | -635    | 0,02 |
| $2 \cdot 10^{-6}$      | -200            | 0,8  | -655    | 1,2  | -220               | 0,1  | -650    | 0,03 |
| $5 \cdot 10^{-6}$      | -210            | 2,4  | -640    | 1,9  | -245               | 0,11 | -635    | 0,14 |
| $10^{-5}$              | -225            | 3,38 | -655    | 4,0  | -200               | 0,33 | -640    | 0,15 |
| $2 \cdot 10^{-5}$      | -195            | 5,75 | -625    | 7,75 | -195               | 0,45 | -615    | 0,5  |
| $5 \cdot 10^{-5}$      | -195            | 8,7  | -625    | 20,2 | -195               | 0,45 | -665    | 0,76 |
| $10^{-4}$              | -190            | 4,2  | -630    | 12,2 | -195               | 0,34 | -650    | 0,3  |

Bei jedem Polythionat treten sowohl direkt als auch derivativ zwei Peaks auf. Es gelingt für jedes Polythionat einen charakteristischen Peak zu finden, dessen Höhe auch konzentrationsabhängig ist. Übersteigt die Konzentration einen bestimmten Maximalwert, je nach Polythionat  $10^{-3}$  bis  $10^{-4}$  molar, erscheinen die Peaks verwaschen und werden auch wieder kleiner mit zunehmender Konzentration. Die Methode der Elektronenstrahlpolarographie gestattet, ein Polythionat in schwefelsaurer Lösung sowohl qualitativ als auch quantitativ zu bestimmen. In folgender Tabelle sind die auftretenden Peaks sowie die für die Bestimmung günstigsten Konzentrationsbereiche zusammengestellt. Charakteristische, für die Bestimmung besonders gut verwertbare Potentiale sind fett gedruckt.

|              | Direkte Messung     |                                                                          | Derivative Messung  |                                        |
|--------------|---------------------|--------------------------------------------------------------------------|---------------------|----------------------------------------|
|              | Peak<br>mV          | Mol. Konzentration                                                       | Peak<br>mV          | Mol. Konzentration                     |
| Trithionat   | <b>-85</b><br>-145  | $5 \cdot 10^{-6} \div 10^{-3}$<br>dto.                                   | <b>-90</b><br>-150  | $5 \cdot 10^{-6} \div 10^{-3}$<br>dto. |
| Tetrathionat | <b>-175</b><br>-200 | $10^{-5} \div 3 \cdot 10^{-3}$<br>$5 \cdot 10^{-4} \div 3 \cdot 10^{-3}$ | <b>-175</b><br>-200 | $10^{-5} \div 3 \cdot 10^{-3}$<br>dto. |
| Pentathionat | <b>-225</b><br>-180 | $10^{-5} \div 5 \cdot 10^{-4}$<br>dto.                                   | <b>-230</b><br>-180 | $10^{-5} \div 3 \cdot 10^{-3}$<br>dto. |
| Hexathionat  | -205<br><b>-640</b> | $10^{-6} \div 10^{-4}$<br>dto.                                           | -210<br><b>-650</b> | $10^{-6} \div 10^{-4}$<br>dto.         |

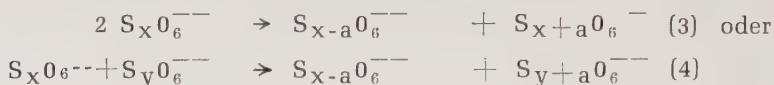
### 36332. Messung an Stoffgemischen

Es zeigte sich in orientierenden Vorversuchen, daß bei Polythionatgemischen entsprechend der Zahl der Bestandteile verschiedene charakteristische Peaks auftreten. Die Analyse von Gemischen ist also mit dieser Methode prinzipiell möglich. Erschwerend kommt hinzu, daß zwar Potentiale auftreten, gegenüber den Potentialen bei der Messung an Reinstoffen aber verschoben sind, so daß sie ohne Eichung nicht zugeordnet werden können. Außerdem tritt eine sehr große konzentrationsabhängige Potentialverschiebung auf. Zusammenfassend kann gesagt werden, daß es mit Hilfe der Elektronenstrahlpolarographie prinzipiell möglich ist, Polythionatgemische sowohl qualitativ als auch quantitativ zu bestimmen. Versuche in dieser Richtung wurden weiter nicht unternommen, da das verwendete Gerät nicht die sehr lange, zur Eineichung nötige Zeit zur Verfügung stand. Es müßten Versuchsreihen, in denen die Zusammensetzung des Gemisches qualitativ und quantitativ systematisch variiert werden, durchgeführt werden.

#### 4. Physikalisch-chemische Untersuchung der nach M. Goehring aus Schwefelchloriden und Thiosulfaten dargestellten Polythionate

##### 41. Allgemeines

Im Jahre 1948 gaben M. GOEHRING und U. FELDMANN<sup>32)</sup> eine neue Darstellungsmethode für Kaliumhexathionat durch Umsetzung von Thio-  
schwefelsäure mit Schwefelmonochlorid an. E. WEITZ und F. BECKER<sup>80)</sup>  
kamen bei der Untersuchung des Reaktionsproduktes zu dem Schluß, daß  
es sich nicht um ein einheitliches Hexathionat handelt. Das nach Goehring  
dargestellte Kaliumhexathionat wurde von Weitz nach der „Benzidin-  
methode“ fraktioniert und ließ sich in Polythionate mit einer Schwefel-  
kettenlänge von  $x = 4-15$  zerlegen. Nur der Mittelwert lag ungefähr bei  
sechs, was Weitz zu der Annahme veranlaßte, es als „Pseudohexathionat“  
zu bezeichnen. Diesem Befund steht die Tatsache gegenüber, daß Poly-  
thionate leicht disproportionieren:



M. Goehring meinte, daß gerade bei der Benzidinfällung, nach den Weitz-  
schen Angaben dauerte die Fraktionierung bis zu vierundzwanzig Stun-  
den, sich das einheitliche Hexathionat disproportioniert und das gefun-  
dene Polythionatspektrum erst während der Fällung entstand. Nachdem  
nun neue Identifizierungsmethoden für Polythionate, wie in vorliegender  
Arbeit gezeigt, gefunden werden konnten, sollte das nach M. Goehring  
und U. Feldmann dargestellte Kaliumhexathionat nochmals auf seine Ein-  
heitlichkeit untersucht werden.

##### 42. Darstellung des Kaliumhexathionats

Nach der Originalvorschrift<sup>32)</sup> wurden 27 g ( $\frac{1}{2}$  Mol) frisch destilliertes  
Schwefelmonochlorid (KP 130°C) in 100 ml trockenem Tetrachlorkohlen-  
stoff in einer 1-l-Weithalsflasche gelöst und auf  $-15^\circ\text{C}$  abgekühlt. In einem  
Erlmeyerkolben wurde eine Lösung von 100 g Natriumthiosulfat in 150  
ml Wasser und in einem zweiten Erlmeyerkolben von 80 ml 36%iger  
Salzsäure und 80 ml Wasser bereitet. Diese Lösungen wurden auf  $0^\circ\text{C}$   
vorgekühlt und gleichzeitig in einem Guß zu der Schwefelmonochlorid-  
lösung geschüttet. Es wurde sofort kräftig geschüttelt, bis nach 20 Sekunden  
die Reaktionslösung farblos war. Nun wurden 30 ml 0,6 molare Eisen(3)-  
chloridlösung (zur Bindung überschüssigen Thiosulfats) zugegeben. Im  
Scheidetrichter konnte die organische Phase von der wäßrigen, von Eisen-  
chlorid gelb gefärbten Schicht abgetrennt werden. Der wäßrige Teil wurde  
in der bei der Darstellung von Kaliumpentathionat beschriebenen Brücke  
bei maximal  $35^\circ\text{C}$  Wasserbadtemperatur auf 50 ml eingedampft. Nach

Absaugen des Kochsalzes und Kühlen des Filtrats auf 0°C wurden unter Rühren 40 ml methanolische Kalilauge (20 g KOH in 100 ml Methanol) zugegeben. Die Lösung erreichte einen pH-Wert von 1,5 (Prüfung mit Spezialindikatorpapier). Der entstandene Kristallbrei wurde abgesaugt, mit 40 ml Aceton gewaschen und auf einem Tonteller getrocknet.

#### 43. Chemische Analyse des dargestellten Salzes

Das nach der vorher beschriebenen Darstellungsmethode erhaltene Salz war leicht gelblich und frei von Chlorid, Sulfat und Thiosulfat. Es löste sich nicht klar in Wasser.

##### 431. Extraktion von Schwefel

Da vermutet wurde, daß die nicht klare Löslichkeit des Salzes auf freien Schwefel zurückgeführt werden kann, wurde versucht, diesen mit Schwefelkohlenstoff zu extrahieren. Dazu wurde in einem Rundkolben etwas Substanz eingewogen, mit 100 ml trockenem Schwefelkohlenstoff versetzt und eine Stunde mit dem Magnetrührer gerührt. Anschließend wurde filtriert und der Schwefelkohlenstoff abgezogen. Auf dem Filter bleibt das Salz zurück, im Destillierkolben der vorher in der Substanz enthaltene Schwefel. Es ergab sich bei quantitativer Überprüfung ein Schwefelgehalt von 4,19 %.

##### 432. Sulfitabbau des Reaktionsproduktes aus Versuch 42

Zur näheren Analyse des in Versuch 431 gereinigten Produktes soll der Sulfitabbau durchgeführt werden. Es ergaben sich folgende Werte (Sulfitabbau wie bei der Darstellung von Kaliumtetrathionat beschrieben):

| Einwaage  | Verbrauch n/10 Jodlösung | % Schwefel |
|-----------|--------------------------|------------|
| 70,90 mg  | 5,96 ml                  | 26,96      |
| 84,75 mg  | 7,01 ml                  | 26,52      |
| 148,00 mg | 11,77 ml                 | 26,50      |

Durchschnitt: 26,74 % Schwefel über Sulfit. Für Kaliumhexathionat berechnet sich ein Wert von 26,19 % Schwefel.

##### 433. Gesamtschwefelbestimmung

Wie üblich, durch Oxydation mit elementarem Brom und Fällung des gebildeten Sulfats mit  $\text{Ba}^{++}$ , wurde eine Gesamtschwefelbestimmung des Salzes durchgeführt. Es ergaben sich folgende Werte:

| Einwaage | Auswaage an $\text{BaSO}_4$ | % Gesamtschwefel |
|----------|-----------------------------|------------------|
| 60,20 mg | 232,1 mg                    | 52,96            |
| 30,15 mg | 110,5 mg                    | 52,35            |
| 37,75 mg | 145,9 mg                    | 53,09            |

Durchschnitt: 52,80 % Gesamtschwefel. Für Kaliumhexathionat berechnet sich ein Wert von 52,48 % Gesamtschwefel.

Aus der Gleichung:

$$x = \frac{3 \cdot (\text{Schwefel über Sulfit})}{(\text{Gesamtschwefel}) - (\text{Schwefel über Sulfit})} + 3$$

wurde die Kettenlänge des Polythionats berechnet.

Für die Kettenlänge des in Versuch 42 dargestellten und vom freien Schwefel gereinigten Produkts ergibt sich der Wert 6,04. Es ist also mit hoher Wahrscheinlichkeit als Hexathionat anzusprechen.

#### 434. Kaliumbestimmung des Hexathionats

Durch Verglühen des Produkts im Platintiegel wird das Hexathionat zerstört und es kann das Kalium als Kaliumsulfat ausgewogen werden.<sup>78)</sup> Es ergaben sich folgende Werte:

| Einwaage  | Auswaage an $K_2SO_4$ | % Kalium |
|-----------|-----------------------|----------|
| 149,15 mg | 62,30 mg              | 18,74    |
| 66,85 mg  | 27,85 mg              | 18,71    |
| 77,70 mg  | 32,35 mg              | 18,68    |

Durchschnitt: 18,71 %. Für Kaliumhexathionat berechnet sich ein Wert von 21,33 % für Kalium. Es fehlen also 2,62 %. Da das Salz sauer reagiert, wurde vermutet, daß der saure Wasserstoff einen Teil des Kaliums des neutralen Salzes ersetzt.

#### 435. Titration des dargestellten Kaliumhexathionats mit Natronlauge

Das saure Salz wurde mit n/100 Natronlauge titriert, um den Gehalt an titrierbarem  $H^+$  festzustellen. Dazu wurden in einem Becherglas ca. hundert Milligramm der Substanz eingewogen, mit 100 ml Wasser versetzt, mit dem Magnetrührer gerührt und der pH-Wert während der Titration potentiometrisch verfolgt. Der Umschlagspunkt wurde aus der Titrationskurve graphisch ermittelt.

| Einwaage  | Verbrauch<br>n/100 NaOH | umgerechnet<br>auf % $H^+$ | berechneter<br>$H^+$ Gehalt % | Differenz |
|-----------|-------------------------|----------------------------|-------------------------------|-----------|
| 118,10 mg | 8,48 ml                 | 0,0718                     | 0,068                         | + 6 %     |
| 108,55 mg | 8,2 ml                  | 0,072                      | dto.                          | + 6,9 %   |

In vorstehender Tabelle wurde unter der Annahme, daß das zuwenig gefundene Kalium durch sauren Wasserstoff ersetzt ist, der Versuch ge-

macht, aus dem experimentell gefundenen Gehalt an Kalium, der zu klein war, und dem für Kaliumhexathionat berechneten Wert für Kalium auf Wasserstoff umzurechnen.

Berechneter Wert für  $K_2 S_6 O_6$ : 21,33 %  
 Gefundener Kaliumwert: 18,71 % Differenz: 2,62 % Kalium

Umrechnung der fehlenden 2,62 % Kalium auf Wasserstoff:

$$\frac{(\text{fehlende \% Kalium}) \cdot (\text{Atomgewicht Wasserstoff})}{(\text{Atomgewicht Kalium})} = \frac{(2,62) \cdot (1,008)}{(39,1)} = 0,068 \% H^+$$

Die berechneten und die tatsächlich titrierten Werte stimmen gut überein. Das nach M. Goehring und U. Feldmann dargestellte Kaliumhexathionat enthält also noch sauren, mit Natronlauge titrierbaren Wasserstoff.

#### 44. Physikalische Charakterisierung des dargestellten Kaliumhexathionats

##### 441. IR-Spektrum des nach M. Goehring dargestellten Salzes

Das, wie beschrieben, durch Rühren mit Schwefelkohlenstoff von freiem Schwefel gereinigte Salz wurde, wie in Abschnitt 3421 beschrieben, im Ultrarotbereich vermessen. Wie ein Vergleich des erhaltenen Spektrums mit dem für das reine Kaliumhexathionat (nach Weitz dargestellt) gefundenen Spektren zeigt, sind diese völlig identisch. In der nachfolgenden Tabelle sind die vermessenen Banden gegenübergestellt:

| Kaliumhexathionat nach Weitz | Kaliumhexathionat nach Goehring |
|------------------------------|---------------------------------|
| Wellenlänge [ $\mu$ ]        | Wellenlänge [ $\mu$ ]           |
| 7,968                        | 7,97                            |
| 8,066                        | 8,07                            |
| 8,210                        | 8,22                            |
| 9,623                        | 9,62                            |
| 9,733                        | 9,74                            |

##### 442. UV-Spektrum des nach M. Goehring dargestellten Hexathionats

Die Extinktionskoeffizienten von Polythionaten sind, wie in vorliegender Arbeit gezeigt werden konnte, für Polythionatanionen charakteristisch. Die Messung der UV-Extinktion des zu untersuchenden Salzes wurde, wie in Abschnitt 336 beschrieben, durchgeführt. 3,405 mg (Mikrowaage!) des vom Schwefel gereinigten Salzes wurden in ein 10-ml-

Meßkölbchen eingewogen, auf 10 ml mit Wasser aufgefüllt und dann 1:10 verdünnt. Die Extinktion wurde mit einem Beckman-Spektralphotometer, DK 1 gemessen. Aus der Einwaage und dem molaren Extinktionskoeffizienten  $\epsilon$  wurde die zu erwartende Extinktion berechnet und mit der gemessenen Extinktion verglichen.

Molarer Extinktionskoeffizient für  $S_6O_6^{--}$  bei 280 m $\mu$  = 2598 cm<sup>2</sup>/Mol

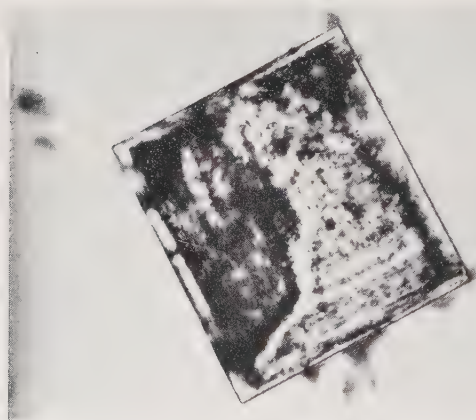
Berechnete Extinktion bei 280 m $\mu$ : 0,2413

Gemessene Extinktion bei 280 m $\mu$ : 0,2716

Die gemessene und die berechnete Extinktion stimmen gut überein, wobei sich der etwas größere gemessene Wert noch erklären läßt, da bei der Berechnung der molaren Extinktion vom Molekulargewicht für  $K_2S_6O_6$  ausgegangen wurde. Das vorhandene Salz enthält aber, wie festgestellt werden konnte, einen Teil Wasserstoff statt Kalium, die Konzentration an  $S_6O_6^{--}$  Anionen ist somit etwas größer als der zur Rechnung verwendete Wert.

#### 443. Mikroaufnahme des nach M. Goehring dargestellten Hexathionats

In vorliegender Arbeit konnte gezeigt werden, daß reine Kaliumpolythionate im Mikroskop identifiziert werden können. Die Aufnahme des



Präparats erfolgte wie üblich. Ein Vergleich mit den Aufnahmen, die von nach Weitz dargestelltem Hexathionat angefertigt wurden (Abschnitt 32) zeigt, daß die gleiche (kubische?) Kristallform vorliegt.

Abb. 30

#### 45. Zusammenfassung der Ergebnisse der physikalisch-chemischen Analysen der nach M. Goehring und U. Feldmann aus Schwefelchloriden und Thioschwefelsäure dargestellten Polythionate

Zur Überprüfung und Festigung der Ergebnisse wurde ein zweiter Ansatz auf die gleiche beschriebene Art untersucht. Es zeigte sich neben einem Gehalt an freiem Schwefel ebenfalls ein Gehalt an titrierbarem

Wasserstoff (entspricht fehlendem Kalium), der aber nicht identisch mit dem für Ansatz 1 gefundenen Wert war. Die Ergebnisse sprechen für die Tatsache, daß es sich entgegen der Annahme von E. WEITZ<sup>80)</sup> bei dem nach M. GOEHRING und U. FELDMANN<sup>32)</sup> aus Schwefelchlorid und Thioschwefelsäure dargestellten Kaliumhexathionat nicht um ein Gemisch von verschiedenen Polythionaten, sondern, was vor allem aus der physikalischen Analyse zu schließen ist, um ein einheitliches Anion  $S_6O_6^{--}$  handelt. Das nach Goehring dargestellte Hexathionat enthält noch einige Prozent freien Schwefels. Es ist im Gegensatz zu dem nach E. Weitz dargestellten Kaliumhexathionat ein saures, dem Wasserstoffgehalt nach nicht genau definiertes Salz. Der bestehende Literaturstreit konnte also zugunsten von M. Goehring eindeutig geklärt werden.

Vergleichende Tabelle der Analysenwerte:

#### Kaliumhexathionat

|                                            | berechnet | nach<br>Weitz | nach<br>Goehring I | nach<br>Goehring II |
|--------------------------------------------|-----------|---------------|--------------------|---------------------|
| Gesamtschwefel                             | 52,48 %   | 52,04 %       | 53,03 %            | 53,18 %             |
| Schwefel über Sulfit                       | 26,19 %   | 25,96 %       | 26,74 %            | 26,45 %             |
| Kalium                                     | 21,33 %   | 21,16 %       | 18,71 %            | 17,81 %             |
| saurer Wasserstoff<br>(= fehlendes Kalium) | —         | —             | 0,0719 %           | 0,1013 %            |
| Mikroaufnahmen                             |           | identisch     | identisch          | identisch           |
| UV-Extinktion                              |           | identisch     | identisch          | identisch           |
| IR-Spektrum                                |           | identisch     | identisch          | identisch           |

Obwohl bei dem nach M. Goehring und U. Feldmann aus Thioschwefelsäure und Schwefelmonochlorid dargestellten Kalumpentathionat in der Literatur kein Zweifel über dessen Einheitlichkeit auftaucht, wurde zur Vervollständigung der erhaltenen Ergebnisse dieses ebenfalls näher untersucht. Wie zu erwarten war und durch chemische und physikalische Analyse bestätigt wurde, sind das nach F. FOERSTER<sup>24)</sup> aus Thioschwefelsäure mit Arsentrioxid katalytisch dargestellte Kalumpentathionat und das nach M. Goehring dargestellte Kalumpentathionat völlig identisch.

#### 5. Untersuchungen über die Existenz eines sauren Hexathionats

##### 51. Allgemeines

Im Rahmen einer Arbeit über höhere Polythionsäuren beschreiben E. WEITZ und K. SPOHN<sup>79)</sup>, daß Kaliumhexathionat in 80 % igem Azeton leicht löslich ist. Sie benutzten diese Methode sogar zur Abtrennung der

höheren Polythionate von den niederen. Außerdem wird in der gleichen Arbeit eine Mikrophotographie des von Weitz nach dem Nitrit-Verfahren dargestellten Polythionates veröffentlicht. Da bei eigenen Versuchen mit Kaliumhexathionat die Löslichkeitsangabe teils bestätigt werden konnte, in anderen Fällen das Hexathionat aber fast unlöslich in 80 %igem Azeton war, wurde diesem Problem mehr Aufmerksamkeit gewidmet. Außerdem waren die eigenen Mikrophotographien des nach Weitz nach dem Nitrit-Verfahren hergestellten Kaliumhexathionats (modifizierte Vorschrift von H. STAMM<sup>72)</sup>, die WEITZ<sup>80)</sup> später selbst benützte), als auch die Mikroaufnahme des nach M. GOEHRING<sup>32)</sup> aus Thioschwefelsäure und Schwefelmonochlorid dargestellten Hexathionats nicht mit der von WEITZ<sup>79)</sup> veröffentlichten Aufnahme identisch. Auf Grund des Untersuchungsergebnisses des nach dem Goehring'schen Verfahren hergestellten Hexathionats, bei dem ein saures Salz gefunden wurde, wurde vermutet, daß in den Arbeiten von Weitz nicht zwischen saurem und neutralem Salz unterschieden wurde. Aus dem nach Goehring dargestellten sauren Salz, das, wie der vorhergehende Abschnitt zeigt, eindeutig als Hexathionat identifiziert werden konnte, sollte versucht werden, das neutrale, der Formel  $K_2 S_6 O_6$  streng gehorchende, Kaliumhexathionat zu gewinnen. Die Löslichkeiten und die Kristallformen müßten sich erheblich unterscheiden. Das durch vorsichtiges Neutralisieren einer wäßrigen Lösung des sauren Kaliumhexathionats mit Kalilauge in der Lösung befindliche neutrale Salz konnte nicht isoliert werden, da sich die Lösung beim Abziehen des Wassers sehr schnell unter Schwefelausscheidung zersetzt. Durch Ersatz des Lösungsmittels Wasser durch das tiefer siedende und daher leichter abzuziehende Methanol, in dem sich Hexathionat leidlich löst, gelang es, diese Schwierigkeit zu umgehen.

## 52. Darstellung von neutralem Hexathionat aus saurem Hexathionat

Ein nach Goehring dargestelltes saures Hexathionat wurde in 100 ml Methanol gelöst und vom Unlöslichen (Schwefel) abfiltriert. Diese gesättigte Lösung (ca. 500 mg Salz in 100 ml Methanol) wurde mit dem Magnetrührer gerührt und mit n/100 methanolischer Kalilauge vorsichtig neutralisiert (potentiometrische pH-Messung). Die neutrale Lösung wurde dann bei 30°C Wasserbadtemperatur und einem Vakuum von 11 Torr eingedampft. Innerhalb von 10 Minuten war der im Kolben befindliche Rückstand lösungsmittelfrei. Eine Schwefelabscheidung konnte nicht beobachtet werden. Die Ausbeute betrug ca. 500 mg gelbliches Salz.

## 53. Physikalische Untersuchung des neutralen Kaliumhexathionats

### 531. Mikroaufnahmen des sauren und neutralen Kaliumhexathionats

Zur Identifizierung wurden wie üblich Mikroaufnahmen durchgeführt. Im Gegensatz zum normalerweise durchgeführten Verfahren (Abschnitt 32) wurde auf dem Objektträger nicht aus verdünnter Salzsäure, sondern aus

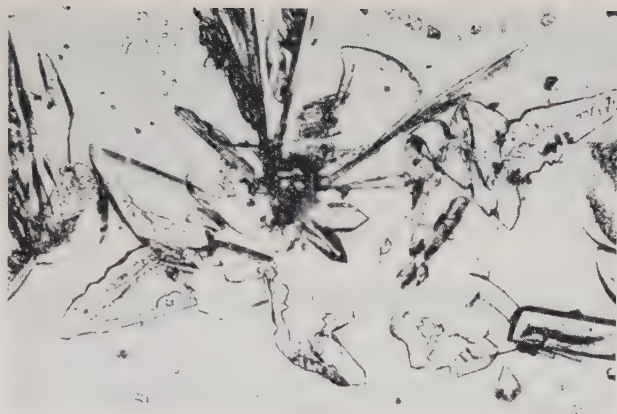


Abb. 31

Wasser umkristallisiert. Das neutrale Salz zeigt unter dem Mikroskop blättchenförmige „Schmetterlinge“ (Abb. 31). Eine Mikroaufnahme des sauren Kaliumhexathionats, der Ausgangssubstanz bei der Darstellung des Neutralsalzes, ergibt eine ganz andere Kristallform. Selbstverständlich wurde auch hier aus Wasser umkristallisiert (Abb. 32).

Da bei der Identifizierung der Kaliumpolythionate durch Mikrophotographie aus Gründen der erhöhten Stabilität der Polythionate in saurem Medium aus verdünnter Salzsäure umkristallisiert wurde, traten hier, obwohl das neu-

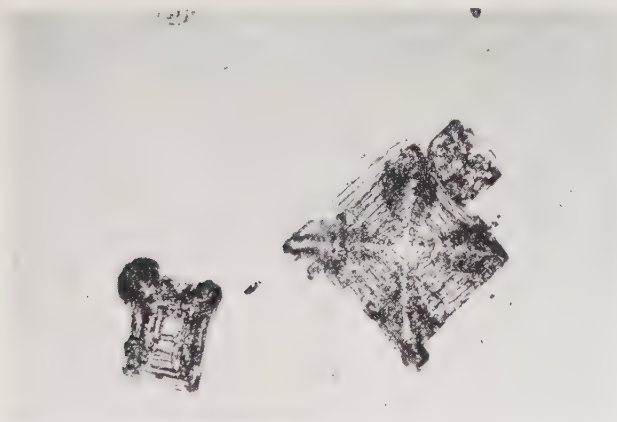


Abb. 32

trale Salz vorlag, beide Kristallformen auf (vgl. Abbildungen 12 und 13).

### 532. Röntgenspektren des sauren und neutralen Kaliumhexathionats

Zur weiteren exakten Untersuchung des sauren und neutralen Salzes wurden von beiden Salzen Röntgenspektren (Debye-Scherrer Pulveraufnahme Cu-Kathode) aufgenommen. Beide Salze wurden vorher aus Wasser umkristallisiert. Wie Abbildung 33 und 34 zeigen, sind die Spektren nicht identisch. Dadurch ist, unabhängig von der Mikroaufnahme, bewiesen, daß die beiden Substanzen verschiedene Kristallformen aufweisen.

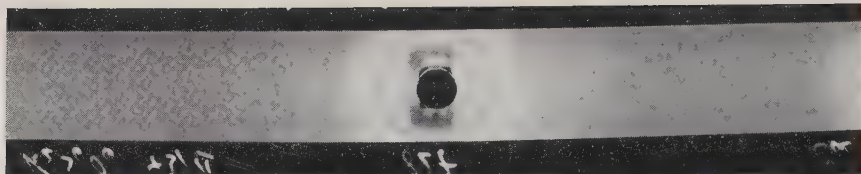


Abb. 33 saures Kaliumhexathionat

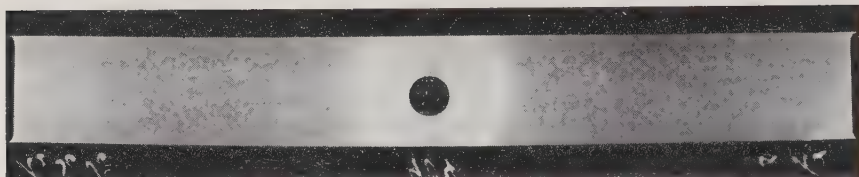


Abb. 34 neutrales Kaliumhexathionat

#### 54. Zusammenfassung der Ergebnisse der Untersuchungen über die Existenz eines sauren und neutralen Kaliumhexathionats

Aus dem sauren, nach Goehring dargestellten Kaliumhexathionat konnte durch Neutralisieren mit Kalilauge das neutrale Salz erhalten werden. Die Kristallformen der beiden Salze sind, wie aus Mikroaufnahmen und Röntgenspektren hervorgeht, verschieden. Das neutrale Salz ist, entgegen den Angaben von Weitz, wie durch einen Handversuch festgestellt wurde, in 80 %igem Azeton praktisch unlöslich, während das saure Salz gut löslich ist. Die Mikrophotographien des sauren und neutralen Salzes sind in keiner Weise mit den von Weitz veröffentlichten Aufnahmen identisch. Letztere ähneln vielmehr den eigenen Aufnahmen von Kaliumtetrathionat. Das Herstellen der 80 %igen Azetonlösung geschieht bei Weitz durch Versetzen der stark salzsauren Lösungen mit der entsprechenden Menge Azeton. Seine Löslichkeitsangabe bezieht sich demnach auf das saure Hexathionat, das zweifellos aus stark salzsaurer Lösung auskristallisiert, und nicht das neutrale Salz, wie Weitz annahm. Der Irrtum entstand durch die widerlegte Annahme, daß Hexathionat als „zweifach einbasige Säure“ keine sauren Salze bilden könne. Weitz glaubte also nach einer Veröffentlichung im Jahre 1927 nicht mit der Existenz eines sauren Hexathionats rechnen zu müssen<sup>77)</sup>. Durch die eigenen Versuche konnte aber bewiesen werden, daß Kaliumhexathionat sauren, titrierbaren (allerdings weder im reproduzierbaren noch im stöchiometrischen Verhältnis  $K : H = 1 : 1$ ) Wasserstoff enthalten kann.

## 6. Versuche zur Trennung der Polythionate mit Anionenaustauschern

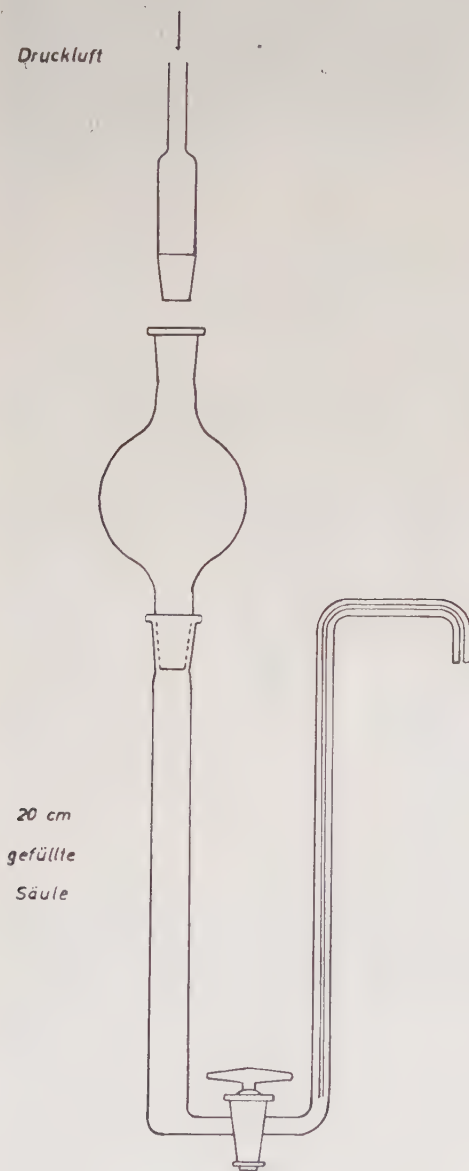


Abb. 35

### 61. Aufgabenstellung

Nach einer Arbeit von A. IGUCHI<sup>40)</sup> sollte es möglich sein, Polythionate mittels Anionenaustauschern zu trennen. Er verwendete das Austauscherharz DOWEX 1 x 2 und eluierte Trithionat mit 3n Salzsäure, Tetrathionat mit 6n Salzsäure und Pentathionat mit 9n Salzsäure. Nach den Angaben Iguchis wurde ein auf der Säule verbleibender Rest als Hexathionat in Rechnung gestellt. Das ganze Verfahren wurde zur Analyse der Wackenroderschen Flüssigkeit verwendet. Systematische Untersuchungen des Verhaltens der einzelnen Salze auf der Säule wurden nicht gemacht. Es sollte versucht werden, das Verfahren auf seine Brauchbarkeit zu prüfen und evtl. auf die Trennung von Sulfit und Thiosulfat, die ebenfalls in der Wackenroderschen Flüssigkeit enthalten sind, auszuweiten. Nach der Literatur lassen sich die „niederen Sauerstoffsäuren“ mit 2n Salzsäure eluieren.

### 62. Beschreibung der Arbeitsmethode

#### 621. Versuchsanordnung

Es wurde ein in Abbildung 35 dargestellter Austauscher verwendet. Die gefüllte Säule hatte eine Länge von 20 cm, der innere Querschnitt be-

trug 14 mm. Zur Füllung der Säule wurde der Austauscher Dowex 1 x 2 in Wasser quellen gelassen und dann auf die Säule gebracht. Den Abschluß der Säulenfüllung bildete oben und unten ein Glaswollepfropfen. Bei den Versuchen wurde anfangs mit Durchlaufgeschwindigkeiten bis 0,1 ml/min, später bis 1 ml/min gearbeitet. Eine Variation ergab die gleichen Trenneffekte, wenn diese Geschwindigkeit auf 2, ja sogar 4 ml/min erhöht wurde. Da die 20 cm lange Säule dem hydrostatischen Druck einen großen Widerstand entgegensetzt, mußten die größeren Durchlaufgeschwindigkeiten durch Ansetzen einer Tauchung (siehe Abb. 36) erreicht werden.

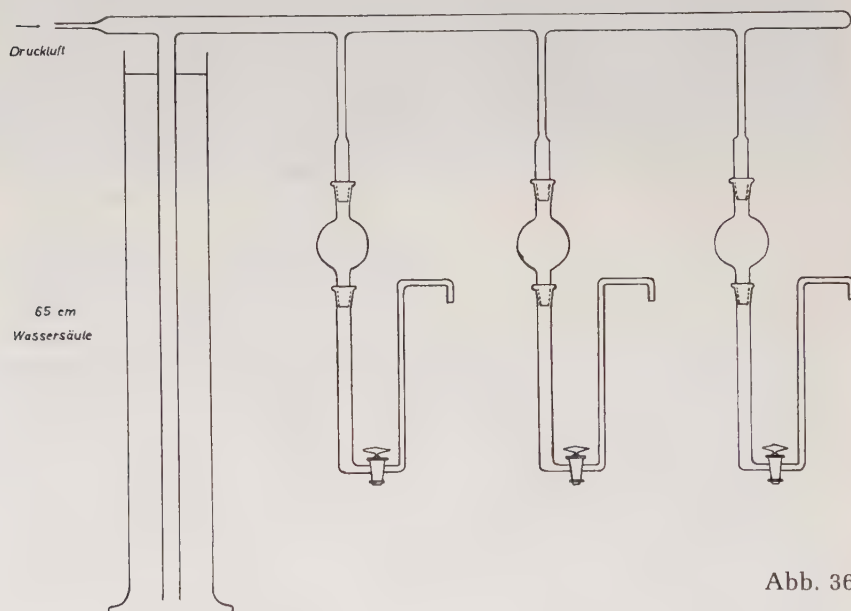


Abb. 36

## 622 Aufbringen und Analyse der Salze

Die neu gefüllte Säule wurde zunächst mit 200 ml konzentrierter Salzsäure behandelt und mit destilliertem Wasser bis zur neutralen Reaktion gewaschen. Dann wurden 100–150 mg des Polythionats in 10 ml Wasser gelöst aufgebracht und mit ca. 50 ml Wasser nachgespült. Das Elutionsmittel wird in genau abgemessener ml-Zahl zugegeben und das Eluat auf Polythionat bzw. Sulfit oder Thiosulfat geprüft. Dazu wurde eine kleine Menge des Eluats im Reagenzglas mit Brom verkocht und mit  $\text{BaCl}_2$  auf Sulfat geprüft. Erst wenn die qualitativen Verhältnisse bekannt waren, wurde ein quantitativer Versuch unternommen. Polythionate wurden dabei immer auf Gesamtschwefel analysiert ( $\text{BaSO}_4$ -Fällung), Thiosulfat wurde mit n/10 Jodlösung titriert und Sulfit nach Oxydation mit alkalischer Peroxydlösung ebenfalls auf Gesamtschwefel analysiert.

## 623. Erneuerung der Austauscherfüllung

Es stellte sich heraus, daß neu gefüllte Säulen ein anderes Ergebnis lieferten als schon gebrauchte. Austauscher können aber gewöhnlich fast beliebig oft verwendet werden, vorausgesetzt, daß sie richtig regeneriert werden. Bei Versuchen infolge Zerfalls von Polythionaten auf der Säule verbliebener Schwefel begünstigt wahrscheinlich den weiteren Zerfall, so daß es nicht möglich ist, eine Säulenfüllung mehrmals zu verwenden.

## 63 Beschreibung der Versuche

### 631. Quantitative Eluation der Polythionate, Sulfit und Thiosulfat

Da sowohl Polythionate als auch ganz besonders Gemische in Lösung nicht sehr beständig sind und, wie spätere Versuche (siehe Abschnitt 64) bewiesen, um so schneller zerfallen, je höher die Normalität des Eluationsmittels ist, mußte von vornherein auf die zeitliche Dauer des Eluationsvorgangs Rücksicht genommen werden. Ziel war es, mit möglichst geringer Normalität des Eluationsmittels zur quantitativen Eluation möglichst wenig Volumen zu benötigen.

Auf Grund von Reihenversuchen wurde festgestellt, daß sich die günstigsten Eluationsverhältnisse für Trithionat mit 3n, leicht angesäuerter Natriumchloridlösung, ergaben. Die Eluation beginnt bei 40 ml Durchlauf und endet bei 200 ml. Zur Überprüfung wurde jeweils eine genau definierte Menge auf die Säule aufgebracht und nach der Eluation quantitativ bestimmt. Die erhaltenen Werte sind in nachfolgender Tabelle zusammengestellt.

| Einwaage an $K_2 S_3 O_6$ | Auswaage an $BaSO_4$ | Fehler in % |
|---------------------------|----------------------|-------------|
| 104,9 mg                  | 270,0 mg             | — 0,5       |
| 123,4 mg                  | 319,0 mg             | — 0,2       |
| 134,5 mg                  | 349,0 mg             | + 0,1       |

Eine Überprüfung der Literaturangabe ergab die gleichen Verhältnisse bei Verwendung von 3n Salzsäure als Eluationsmittel. Wie festgestellt wurde, sind aber Polythionate in stark saurer Lösung unbeständiger, es wurde daher solange als möglich mit Natriumchloridlösung gearbeitet.

Die Eluationsverhältnisse für Sulfit, Thiosulfat und die höheren Polythionate wurden, wie beim Trithionat beschrieben, durchgeführt, die Fehler liegen in der gleichen Größenordnung. Hexathionat mit 12 n Salzsäure zu eluieren, wie das von Iguchi angegeben wurde, war **nicht** möglich. Ein Teil des Hexathionats zerfällt bereits während der Eluation. Das Hexathionat ließ sich lediglich dadurch wieder quantitativ bestimmen, daß der gesamte Austauscherinhalt mit elementarem Brom in salzsaurer Lösung oxydiert wurde und das gebildete Sulfat als Bariumsulfat zur

Wägung gebracht. Die folgende Tabelle vermittelt einen Überblick über die verschiedenen Eluationsmittel, ihre Normalität und ihr Volumen, das zur quantitativen Eluation der Einzelsubstanzen nötig war. Die Fehler liegen auch im ungünstigsten Fall unter ein Prozent.

Quantitative Eluation der Einzelsubstanzen

| Anion                             | Eluationsmittel                      | Normalität     | ml für quant. Eluation |
|-----------------------------------|--------------------------------------|----------------|------------------------|
| SO <sub>3</sub> ---               | NaCl                                 | 2/10 n neutral | 140                    |
| S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> --- | NaCl                                 | 1 n neutral    | 140                    |
| S <sub>3</sub> O <sub>6</sub> --- | NaCl                                 | 3 n sauer      | 200                    |
| S <sub>4</sub> O <sub>6</sub> --- | HCl                                  | 6 n            | 160                    |
| S <sub>5</sub> O <sub>6</sub> --- | HCl                                  | 9 n            | 100                    |
| S <sub>6</sub> O <sub>6</sub> --- | durch Oxydation mit elementarem Brom |                |                        |

Gegenüber der Arbeit von Iguchi konnte also auch für Thiosulfat und Sulfit gegenüber den Polythionaten ein zur Trennung geeignetes Eluationsmittel gefunden werden.

#### 632. Quantitative Eluation von Gemischen je zweier Polythionate, Sulfit und Thiosulfat

Nachdem die Polythionate, Sulfit und Thiosulfat mit Eluationsmitteln verschiedener Art alle quantitativ eluiert werden konnten, sollte gezeigt werden, daß auch ein quantitativer Trenneffekt vorhanden ist.

Eine Thiosulfatlösung zerfällt gewöhnlich beim Ansäuern, was sich in einer Trübung durch Schwefelausscheidung bemerkbar macht. Mit schwefliger Säure geht Thiosulfat einen Komplex ein, der, wie schon F. FOERSTER<sup>23)</sup> beschrieb, bei Sulfitüberschuß beständig ist. Auf dem Austauscher ist der Komplex nach Auftragen eines Gemisches Sulfit/Thiosulfat durch seine Gelbfärbung einer Säulenzone leicht zu erkennen. Bei Zugabe des Eluationsmittels für Sulfit (2/10 n NaCl Lösung), wandert zunächst Sulfit ab. Es tritt ein Zustand ein, wo zwar in der Gegend des Thiosulfats noch saure Reaktion herrscht, Sulfit aber nicht mehr im Überschuß vorhanden ist. Das Thiosulfat zerfällt auf der Säule. Es ist deshalb nicht möglich, schweflige Säure oder sauer reagierende Lösungen mit Sulfitionen von Thiosulfat zu trennen. In den angegebenen Trennungen wurden immer Natriumsulfit- und Natriumthiosulfatlösungen verwendet. Es gelangen ausnahmslos quantitative Trennungen von jeweils zwei der sechs Verbindungen. Die Trenneffekte waren deutlich ausgeprägt, es konnten nach Abschluß der Eluation des Ions 1 in jedem Fall noch mindestens 20 ml des ersten Eluationsmittels dazugegeben werden, ehe das zweite Salz nachweisbar war. Der besseren Übersichtlichkeit halber sind die Ergebnisse in folgender Tabelle zusammengestellt, die Fehler betrugen maximal ein Prozent.

| Gemisch                   | Eluationsmittel 1 | Eluationsmittel 2  |
|---------------------------|-------------------|--------------------|
| Sulfit/Thiosulfat         | 140 ml 2/10n NaCl | 120 ml 1n NaCl     |
| Thiosulfat/Trithionat     | 140 ml 1n NaCl    | 180 ml 3n NaCl     |
| Trithionat/Tetrathionat   | 200 ml 3n NaCl    | 140 ml 6n NaCl     |
| Tetrathionat/Pentathionat | 160 ml 6n HCl     | 80 ml 9n HCl       |
| Pentathionat/Hexathionat  | 120 ml 8n HCl     | Oxydation mit Brom |

### 633. Vielfachtrennungen

Wie auf Grund der vorhergehenden Versuchsergebnisse zu erwarten war, konnte ohne Schwierigkeiten ein Gemisch von

Sulfit/Thiosulfat/Trithionat

getrennt werden. Ebenso gelang ohne weiteres die Trennung

Trithionat/Tetrathionat/Pentathionat.

Die Trennung eines Gemisches aller vier Polythionate war nicht möglich. Wie die Versuche zeigten, zerfiel das sich im Gemisch befindliche Hexathionat bereits während der Elution von Pentathionat. War es noch möglich, das Gemisch Pentathionat/Hexathionat zu trennen, so war das Hexathionat nicht mehr in der Lage, im Gemisch mit den anderen Polythionaten die hohen Salzsäurekonzentrationen während einer Eluationsdauer von ungefähr 3 Stunden ohne Zerfall zu überstehen. Schon während der Zugabe von 8 n HCl als Eluationsmittel für Kaliumpentathionat begannen weiße Flecken (Schwefel?) am oberen Drittel des Austauschers den Zerfall des Hexathionats anzuzeigen. Ebenso konnte eine Lichtkatalyse des Zerfalls beobachtet werden (siehe Abschnitt 64). Eine Überprüfung der quantitativen Trennung eines Gemisches von Sulfit/Thiosulfat/Trithionat/Tetrathionat/Pentathionat, die auf Grund der vorliegenden Versuchsergebnisse sichergestellt ist, wurde nicht durchgeführt. Die Polythionate unterliegen bekanntermaßen einem Sulfit- und Thiosulfatabbau. Das Aufbringen auf die Säule nimmt aber immerhin einige Minuten in Anspruch, während derer das Gemisch dem Abbau unterliegen würde. Eine nachherige quantitative Bestimmung der Einzelkomponenten würde auf keinen Fall die eingewogenen Mengen ergeben. In nachfolgenden zwei Tabellen sind einige Versuchsergebnisse für die Dreiertrennungen mit den gefundenen Fehlern angegeben.

|              | Versuch 1<br>% Fehler | Versuch 2<br>% Fehler | Versuch 3<br>% Fehler |
|--------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| Trithionat   | – 1,3                 | + 1,0                 | – 1,1                 |
| Tetrathionat | – 0,8                 | – 1,4                 | + 0,8                 |
| Pentathionat | – 1,5                 | + 1,2                 | – 1,0                 |

|            | Versuch 1<br>% Fehler | Versuch 2<br>% Fehler | Versuch 3<br>% Fehler |
|------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| Sulfit     | — 1,7                 | + 1,0                 | — 1,3                 |
| Thiosulfat | — 0,2                 | — 0,4                 | — 0,8                 |
| Trithionat | — 1,7                 | → 0,6                 | — 0,9                 |

#### 64. Zerfall der Polythionate in saurer Lösung

Die Instabilität von Polythionaten in neutraler oder schwach alkalischer Lösung beschreibt schon H. HERTLEIN<sup>38)</sup> im Jahre 1896. Da bei den Versuchen zur Trennung der Polythionate durch Anionenaustauscher eine größere Zerfallsfreudigkeit mit höherer Säurekonzentration zu beobachten war, sollte dies unabhängig von der Austauschersäule nochmals untersucht werden. Ebenfalls wird eine Lichtkatalyse des Zerfalls vermutet. Zur genauen zeitlichen Verfolgung des Zerfalls wurden einprozentige Lösungen der Kaliumpolythionate in eine Küvette eines Lange-Kolorimeters (Modell J) eingebracht und die Empfindlichkeit so eingestellt, daß 10 %ige Lichtschwächung einem Ausschlag des Meßinstruments von 100 SKT entsprachen. Beim Zerfall der Polythionate tritt neben anderen Zerfallsprodukten, hauptsächlich niederen Sauerstoffsäuren des Schwefels, auch freier Schwefel auf, der die Lösung trübt. Diese Trübung wurde als Maß für den Zerfall genommen. Sie erlaubt selbstverständlich keine genauen Aussagen, vor allem über den Beginn des Zerfalls, da kolloidal gelöster Schwefel, der anfangs sicher auftritt, nicht erfaßt wird. In vergleichenden Messungen sind aber reproduzierbare Relativwerte zu erhalten.

In folgenden Tabellen sollen nicht die Einzelergebnisse der Meßreihen, sondern sofort eine zusammenfassende Übersicht über die Dauer des Zerfalls (bis zu 100 gemessenen SKT = 10 % Trübung) gebracht werden.

#### Kaliumtrithionat, einprozentige Lösung

| Lösungsmittel | ohne UV-Bestrahlung |      | mit UV-Bestrahlung |      |
|---------------|---------------------|------|--------------------|------|
|               | Zerfalls-           |      | Zerfalls-          |      |
|               | Beginn              | Ende | Beginn             | Ende |
|               | [min]               |      | [min]              |      |
| 1n HCl        | >1500               | —    | >1500              | —    |
| 6n HCl        | 300                 | 370  | 200                | 280  |
| 12n HCl       | 240                 | 310  | 120                | 160  |

### Kaliumtetrathionat, einprozentige Lösung

| Lösungsmittel | ohne UV-Bestrahlung |      | mit UV-Bestrahlung |      |
|---------------|---------------------|------|--------------------|------|
|               | Zerfalls-           |      | Zerfalls-          |      |
|               | Beginn              | Ende | Beginn             | Ende |
|               | [min]               |      | [min]              |      |
| 1n HCl        | >1500               | —    | >1500              | —    |
| 6n HCl        | >1500               | —    | >1500              | —    |
| 12n HCl       | 90                  | 145  | 20                 | 25   |

### Kaliumpentathionat, einprozentige Lösung

| Lösungsmittel | ohne UV-Bestrahlung |      | mit UV-Bestrahlung |      |
|---------------|---------------------|------|--------------------|------|
|               | Zerfalls-           |      | Zerfalls-          |      |
|               | Beginn              | Ende | Beginn             | Ende |
|               | [min]               |      | [min]              |      |
| 1n HCl        | >1500               | —    | >1500              | —    |
| 6n HCl        | >1500               | —    | 20                 | 80   |
| 12n HCl       | 60                  | 105  | 5                  | 16   |

### Kaliumhexathionat, einprozentige Lösung

| Lösungsmittel | ohne UV-Bestrahlung |      | mit UV-Bestrahlung |      |
|---------------|---------------------|------|--------------------|------|
|               | Zerfalls-           |      | Zerfalls-          |      |
|               | Beginn              | Ende | Beginn             | Ende |
|               | [min]               |      | [min]              |      |
| 1n HCl        | >1500               | —    | 0                  | 300  |
| 6n HCl        | 180                 | 420  | 0                  | 50   |
| 12n HCl       | 0                   | 15   | 0                  | 5    |

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß mit steigender Säurekonzentration die Stabilität der Polythionate abnimmt. Das Tetrathionat erweist sich als äußerst stabil, was mit früheren Beobachtungen übereinstimmt. Bei UV-Bestrahlung wird der Zerfall erheblich beschleunigt, was durch einen  $h\nu$  Angriff auf die Schwefelkette leicht zu erklären ist. Diese Annahme wird durch die Beobachtung bestätigt, daß bei gleicher Säurekonzentration durch UV-Einwirkung der Zerfall um so mehr beschleunigt wird, je länger die Schwefelkette ist. Ebenso ist aus den Tabellen zu ersehen, daß, selbst bei Lichtausschluß, Kaliumhexathionat sehr leicht zerfällt, in 6n Salzsäure nach drei Stunden, in 12n Salzsäure ist es überhaupt instabil. Eine Trennung der Polythionate durch Anionenaustauscher wird also, bei Hinzunahme von Hexathionat, nicht möglich sein. Die Angaben A. IGUCHIS<sup>40)</sup>, der annahm, daß Hexathionat auf der Säule bleibt, nachdem er Pentathionat mit 9n Salzsäure eluiert hatte, sind demnach nicht haltbar.

## C. Zusammenfassung

Voraussetzung für die in vorliegender Arbeit geplante physikalische Charakterisierung der Polythionate war ihre Reinstdarstellung.

Die Nacharbeit bekannter Literaturvorschriften führte im Falle des Trithionats und Tetrathionats zu reinen Produkten, während die Vorschriften zur Gewinnung von Pentathionat und Hexathionat erst variiert werden mußten. Es gelang, auch Kaliumpentathionat und Kaliumhexathionat in höchster Reinheit darzustellen. Durch Aufnahme der Löslichkeitskurven der Kaliumpolythionate in 1n Salzsäure und dadurch möglich gewordene gezielte Kristallisation war es auch möglich, die Ausbeuten an reinsten Salzen erheblich zu steigern, im Falle des Hexathionats auf über 300 % der Literaturangaben. Die Salze sind beliebig lange haltbar. Geringe Verunreinigungen, besonders anderer Polythionate, beeinflussen die Stabilität erheblich. Im Gegensatz zu Angaben von M. GOEHRING<sup>32)</sup>, A. KURTENACKER<sup>19)</sup> und F. MARTIN<sup>52)</sup>, die das Kaliumpentathionat mit 1,5 Mol Kristallwasser beschrieben, kristallisierten die eigenen Salze mit einem Mol Wasser. Zwischen 20 und 60 % relativer Feuchte bei 20°C nimmt das Präparat ein weiteres halbes Mol Wasser auf, entsprechend der Formel  $K_2 S_5 O_6 \cdot 1,5 H_2 O$ .

Im Rahmen der Versuche zur physikalisch-chemischen Charakterisierung wurden Mikroaufnahmen der Polythionate angefertigt. Die Kaliumpolythionate kristallisieren in typischen Formen, so daß ein reines Polythionat unter dem Mikroskop einwandfrei identifiziert werden kann. Zwei Kristallformen bei Hexathionat konnten, wie im zweiten Teil der Arbeit bewiesen wurde, einem sauren und neutralen Hexathionat zugeordnet werden. Die Existenz eines sauren Hexathionats war bisher nicht bekannt. Ebenso konnte bewiesen werden, daß es sich bei dem nach M. GOEHRING<sup>32)</sup> aus Thioschwefelsäure und Schwefelhalogeniden dargestellten Polythionaten um einheitliche Produkte handelt und nicht, wie in neuerer Zeit von E. WEITZ<sup>40)</sup> behauptet, um Polythionatgemische.

Zur Analyse und Charakterisierung von Polythionatlösungen wurden die UV-Extinktionen gemessen. Die sehr genau vermessenen Extinktionen, zu denen eine Fehlerrechnung durchgeführt wurde, können als unspezifische Meßgrößen für die einzelnen Polythionate herangezogen werden. Es läßt sich bei Vorliegen eines Polythionatgemisches, in dem die einzelnen Bestandteile qualitativ bekannt sind, die quantitative Zusammensetzung ohne chemische Analyse aus den Spektren berechnen. Durch das Infrarot-Spektrum kann ein festes Polythionat einwandfrei identifiziert werden. Die qualitative Zusammensetzung von Polythionatgemischen geht aus IR-Spektren hervor, die das Vorhandensein von etwa 5 % Verunreinigung noch deutlich anzeigen. In wässriger Lösung kann auf Grund des IR-Spektrums ein Polythionat einwandfrei identifiziert werden.

Messungen der Dielektrizitätskonstanten von Polythionaten, die nach der Immersionsmethode von H. STARKE<sup>74)</sup> vorgenommen wurden, zeigen, daß es möglich ist, durch DK-Messung zu entscheiden, welches Polythionat vorliegt. Die DK von Pentathionat, die mit 7,8 ungewöhnlich hoch liegt, läßt den Schluß zu, daß es sich bei dem Kristallwasser nicht um echtes, im Gitter fixiertes Kristallwasser handelt.

Verschiedene Arbeiten über die Polarographie von Polythionaten brachten bisher nur eine teilweise Trennung der Salze untereinander, da die Halbwellenpotentiale sehr nahe beieinander liegen<sup>9, 15, 27, 28, 56, 70)</sup>. In vorliegender Arbeit wurde, den prinzipiellen Überlegungen von K. F. LUFT<sup>51)</sup> folgend, eine Meßanordnung geringerer Trägheit, die Wechselstrompolarographie und die Elektronenstrahlpolarographie, die beide als Registrierinstrument einen Oszillographen benutzen, zur Erhöhung der Auflösung verwendet. Mit Hilfe der Elektronenstrahlpolarographie können Polythionate sowohl qualitativ als auch quantitativ bestimmt werden. Eichmessungen dazu wurden durchgeführt. Die Analyse von Gemischen ist nach entsprechender Eichung der Versuchsanordnung möglich.

Versuche zur Trennung der Polythionate durch Anionenaustauscher die auf eine Arbeit von A. IGUCHI<sup>40)</sup> zurückgehen, konnten auf eine Trennung von Sulfit/Thiosulfit/Trithionat/Tetrathionat/Pentathionat ausgedehnt werden. Eine Abtrennung von Hexathionat ist, im Gegensatz zu den Angaben Iguchis, prinzipiell mit dieser Methode nicht möglich, da die Polythionate in saurer Lösung sehr schnell zerfallen. Die Stabilität nimmt mit steigender Kettenlänge und steigender Säurekonzentration ab. Durch UV-Bestrahlung wird der Zerfall beschleunigt, was durch einen  $h \cdot \nu$  Angriff auf die Schwefelkette zu erklären ist. Diese Annahme wird durch die Beobachtung der größeren Instabilität bei größerer Kettenlänge gestützt.

## D. Literatur

1. E. v. Angerer, Wissenschaftliche Photographie, Akademische Verlagsgesellschaft Leipzig.
2. P. I. Antikainen, Suomen Kemistilehti **B 31**, 223 [1958].
3. A. I. Augustinik, L. Koslovskij, Chem. Abstracts **48**, 7949.
4. G. C. Barker, D. R. Cockbaine, A.E.R.E. C/R 1404.
5. G. C. Barker, I. Jenkins, A.E.R.E. C/R 924.
6. S. T. Bayley, Trans. Faraday Soc. **47**, 509 [1951].
7. E. Berl, Chemische Ingenieurtechnik, Springer Verlag Berlin [1935].
8. W. Berl, Physical Methods in Chemical Analysis, Academic Press [1956].
9. C. Bighi, G. Trabanelli, G. Pancaldi, Atti della Accademia delle Scienze di Ferrara **35** [1957].
10. B. Breyer, F. Gutmann, Australian J. Sci. Research **3**, 558 [1950].
11. B. Breyer, F. Gutmann, Australian J. Sci. Research **3**, 567 [1950].
12. W. Brühl, Ultrarotspektroskopie, Steinkopff-Verlag Darmstadt [1954].
13. D. A. G. Bruggemann, Phys. Z. **37**, 906 [1936].
14. W. O. Caster, Anal. Chem. **23**, 1229 [1951].
15. L. Cavallaro, C. Bighi, G. Pancaldi, G. Trabanelli, Annali di Chimica **48**, 466 [1958].
16. D. R. Cockbaine, A.E.R.E. EL/R 1528 [1955].
17. C. K. Cheng, Chem. Zbl. 1827 II [1941].
18. O. Deines, H. Grassmann, Z. anorg. allg. Chem. **220**, 337 [1934].
19. C. Duval, Mikrochim. Acta 741 [1956].
20. A. Eucken, M. Jakob, Der Chemie-Ingenieur, Akademische Verlagsgesellschaft Leipzig [1933].
21. F. Foerster, A. Hornig, Z. anorg. allg. Chem. **86**, 125 [1922].
22. F. Foerster, F. Lange, O. Drossbach, W. Seidel, Z. anorg. allg. Chem. **128**, 245 [1923].
23. F. Foerster, R. Vogl, Z. anorg. allg. Chem. **155**, 161 [1926].
24. F. Foerster, K. Centner, Z. anorg. allg. Chem. **157**, 45 [1926].
25. O. Foss, Acta Chemica Scandinavia **12**, 959 [1958].
26. O. Foss, K. H. Palmork, Acta Chemica Scandinavia **12**, 1337 [1958].
27. W. Furness, J. Soc. Dyers and Colourists **66**, 270 [1950].
28. W. Furness, W. C. Davies, Analyst **77**, 697 [1952].
29. Y. Garnier, C. Duval, J. Chromatogr. (Amsterdam) **2**, 72 [1959].
30. O. Glemser, Fortschr. d. chem. Forschung **2**, 273 [1952].
31. M. Goehring, H. Stamm, U. Feldmann, Z. anorg. allg. Chem. **250**, 56 [1942].
32. M. Goehring, U. Feldmann, Z. anorg. allg. Chem. **257**, 223 [1948].
33. M. Goehring, U. Feldmann, Z. anorg. allg. Chem. **129**, 346 [1949].
34. M. Goehring, Fortschr. d. chem. Forschung **2**, 444 [1952].
35. Y. A. P. Gokhstein, Vestnik Akad. Nauk USSR **26**, No. 12, 49 [1956].
36. E. Heinze, Z. anorg. allg. Chem. **276**, 146 [1954].
37. J. Heyrovsky, Robert Kalvoda, Oscill. Polarographie, Akademie Verlag Berlin [1960].
38. H. Hertlein, Z. phys. Chemie **19**, 287 [1896].
39. Hans-Henning Heunert, Praxis der Mikrophotographie, Akademische Verlagsgesellschaft.
40. A. Iguchi, Z. anal. Chemie **167**, 435 [1959].
41. E. Kaila, B. C. Fogelberg, Paper and Timber **39**, 375 [1957].

42. Q. A. Kerns, A.E.C.D. 3369.
43. G. Kortüm, Kolorimetrie, Photometrie und Spektrometrie, Walter de Gruyter Verlag Berlin.
44. F. Kohlrausch, Praktische Physik, Teubner Verlag Stuttgart [1955].
45. H. W. Kohlschütter, H. Stamm, Z. anorg. allg. Chem. **278**, 264 [1955].
46. A. Kurtenacker, K. Bittner, Z. anorg. allg. Chem. **142**, 119 [1925].
47. A. Kurtenacker, K. Bittner, Z. anorg. allg. Chem. **148**, 51 [1925].
48. A. Kurtenacker, E. Goldbach, Z. anorg. allg. Chem. **166**, 177 [1927].
49. A. Kurtenacker, W. Fluß, Z. anorg. allg. Chem. **210**, 125 [1933].
50. L. Lorenz, R. Samuel, Z. phys. Chemie **B 14**, 219 [1931].
51. K. F. Luft, Angew. Chemie **B 19**, 2 [1947].
52. F. Martin, L. Metz, Z. anorg. allg. Chemie **127**, 83 [1923].
53. F. X. Mayer, A. Luszczak, Absorptions-Spektralanalyse, Walter de Gruyter Verlag.
54. F. A. Miller, C. H. Wilkins, A. Chem. **24**, 1253 [1952].
55. G. W. Milner, Chimia **14**, 106 [1960].
56. T. Murayama, J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Section **74**, 349 [1943].
57. F. Oehme, Dielektrische Meßmethoden, Verlag Chemie Weinheim [1960].
58. F. Oehme, Farbe und Lack **64**, 319 [1958].
59. F. Oehme, Keramische Zeitschr. **11**, 180 [1959].
60. F. Oehme, Z. f. analyt. Chemie **167**, 271 [1959].
61. F. Oehme, Angew. Chemie **71**, 401 [1959].
62. F. Oehme, Z. f. Naturf. **14 b**, 779 [1959].
63. L. Onsager, J. Am. Chem. Soc. **85**, 1486 [1936].
64. Ostwald-Luther, Hand- und Hilfsbuch, 5. Aufl., Akademische Verlagsgesellschaft Leipzig.
65. M. Pestemer u. G. Scheibe, Angew. Chemie **66**, 553 [1954].
66. K. Philbert, G. M. Schwab, Z. f. Elektrochemie **61**, 266 [1957].
67. E. H. Riesenfeld, G. W. Feld, Z. anorg. allg. Chemie **119**, 225 [1921].
68. T. Robinson, Nature **184**, 448 [1959].
69. A. Sander, Angew. Chemie **28**, 273 [1915].
70. R. S. Subrahmanya, Proceedings of the Indian Academy of Sciences XLII. 267 [1955].
71. W. Schmidt, Ann. Physik **64**, 713 [1921].
72. H. Stamm, O. Seipold, M. Goehring, Z. anorg. allg. Chem. **247**, 282 [1941].
73. H. Stamm, M. Goehring, Angew. Chemie **58**, 52 [1945].
74. H. Starke, Wiedemanns Ann. **60**, 629 [1897].
75. H. E. Voress, T.I.D. 3057.
76. F. Weigert, Optische Methoden in der Chemie. Akademische Verlagsgesellschaft Leipzig.
77. E. Weitz, H. Stamm, Chem. Berichte **61**, 1144 [1927].
78. E. Weitz, F. Achterberg, Chem. Berichte **61**, 399 [1928].
79. E. Weitz, K. Spohn, Chem. Berichte **89**, 2332 [1956].
80. E. Weitz, F. Becker, Chem. Berichte **89**, 2345 [1956].
81. E. Weitz, F. Becker, Chem. Berichte **89**, 2365 [1956].
82. P. Wulff, Angew. Chemie **48**, 233 [1935].
83. P. Wulff, Anwendung physikalischer Analysenverfahren in der Chemie, Müller und Steinicke Verlag München [1936].
84. I. Zezula, Chem. Listy 458 [1953].
85. I. Zezula, Chem. Listy 1303 [1953].
86. R. M. Golding, Journal of Chem. Physics **33**, 1666 [1960].



## Lebenslauf

- Persönliche Daten: 25. Mai 1935 in München geboren,  
Sohn des Bankbevollmächtigten Hermann Sand und  
seiner Ehefrau Josefine, geb. Forstner.
- Schulbildung: 1941, Volksschule München  
1943, Volksschule Garching/Alz  
1946, Oberrealschule Mühldorf/Inn  
13. Juli 1954, Reifeprüfung an der Oberrealschule  
Mühldorf.
- Studium: 1. November 1954, Studium der Chemie an der Uni-  
versität München  
24. Mai 1957, Diplom-Chemiker-Vorprüfung  
19. Dezember 1958, Diplom-Chemiker-Hauptprüfung  
Januar 1959 bis Oktober 1959 Diplomarbeit: „Reinst-  
darstellung und physikalische Charakterisierung von  
Polythionaten“ unter Anleitung von Privatdozent  
Dr. Max Schmidt  
November 1959 bis Februar 1961, Durchführung der  
Promotionsarbeit.





